

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



551810

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Oktober 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/092175 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 487/04,  
A01N 43/90

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004067

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. April 2004 (16.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 17 898.8 17. April 2003 (17.04.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TORMO I BLASCO,  
Jordi [ES/DE]; Carl-Benz-Strasse 10-3, 69514 Lau-  
denbach (DE). BLETTNER, Carsten [DE/DE];  
Richard-Wagner-Strasse 48, 68165 Mannheim (DE).  
MÜLLER, Bernd [DE/DE]; Stockingerstrasse 7, 67227  
Frankenthal (DE). GEWEHR, Markus [DE/DE];  
Goethestrasse 21, 56288 Kastellaun (DE). GRAM-  
MENOS, Wassilios [GR/DE]; Alexander-Fleming-Strasse  
13, 67071 Ludwigshafen (DE). GROTE, Thomas  
[DE/DE]; Im Hoehnhausen 18, 67157 Wachenheim (DE).  
GYPSER, Andreas [DE/DE]; B 4,4, 68159 Mannheim  
(DE). RHEINHEIMER, Joachim [DE/DE]; Merziger  
Strasse 24, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHÄFER,  
Peter [DE/DE]; Römerstrasse 1, 67308 Ottersheim  
(DE). SCHIEWECK, Frank [DE/DE]; Lindenweg  
4, 67258 Hessheim (DE). SCHWÖGLER, Anja  
[DE/DE]; Heinrich-Lanz-Strasse 3, 68165 Mannheim

(DE). WAGNER, Oliver [DE/DE]; Im Meisental 50,  
67433 Neustadt (DE). AMMERMAN, Eberhard  
[DE/DE]; Von-Gagern-Strasse 2, 64646 Heppenheim  
(DE). STRATHMANN, Siegfried [DE/DE]; Donners-  
bergstrasse 9, 67117 Limburgerhof (DE). SCHÖFL,  
Ulrich [DE/DE]; Luftschiffing 22c, 68782 Brühl (DE).  
SCHERER, Maria [DE/DE]; Hermann-Jürgens-Strasse  
30, 76829 Landau (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE];  
Jahnstrasse 8, 67251 Freinsheim (DE).

(74) Anwalt: REITSTÖTTER-KINZEBACH; Reitstötter,  
Kinzebach & Partner (GbR), Ludwigsplatz 4, 67059  
Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

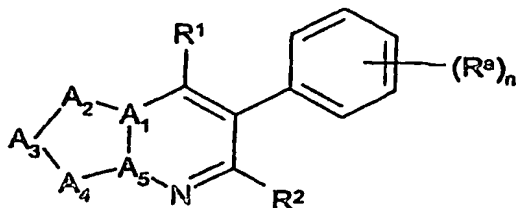
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HETEROBICYCLIC COMPOUNDS USED AS FUNGICIDES

(54) Bezeichnung: HETEROBICYCLISCHE VERBINDUNGEN ALS FUNGIZIDE



(I)

(57) Abstract: The invention relates to bicyclic  
compounds of general formula (I), in addition  
to the agriculturally compatible salts of said  
compounds, to agricultural pesticides containing  
at least one compound of general formula (I)  
and/or the agriculturally compatible salt of (I)  
and to at least one liquid or solid support. The  
invention also relates to a method for controlling  
harmful phytopathogenic fungi.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft bicyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) sowie die landwirtschaftlich  
verträglichen Salze von Verbindungen (I), Pflanzenschutzmittel, enthaltend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)  
und/oder landwirtschaftlich verträgliches Salz von (I) und wenigstens einen flüssigen oder festen Trägerstoff sowie ein Verfahren  
zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schädlingen.

WO 2004/092175 A1



---

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## HETEROBICYCLISCHE VERBINDUNGEN ALS FUNGIZIDE

## Beschreibung

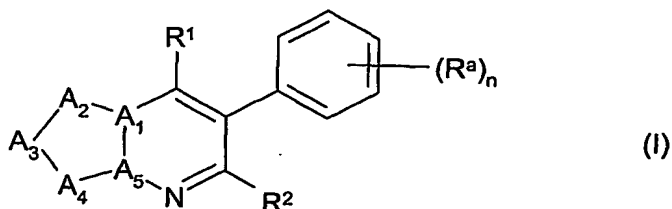
- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, bicyclische Verbindungen und ihre Verwendung zur Bekämpfung von Schadpilzen sowie Pflanzenschutzmittel, die derartige Verbindungen als wirksamen Bestandteil enthalten.

- 10 Die EP-A 71792, US 5,994,360, EP-A 550113, WO 02/48151 beschreiben fungizid wirksame Pyrazolo[1,5-a]pyrimidine und Triazolo[1,5a]pyrimidine, die in der 5-Position des Pyrimidinrings eine gegebenenfalls substituierte Phenylgruppe tragen. Aus der WO 03/022850 sind Imidazolo[1,2-a]pyrimidine mit fungizider Wirkung bekannt.

- 15 Die EP-A 770615 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von 5-Arylazolopyrimidinen, die in der 4- und in der 6-Position des Pyrimidinrings ein Chlor- oder Bromatom aufweisen.

- 20 Die aus dem Stand der Technik bekannten Azolopyrimidine sind hinsichtlich ihrer fungiziden Wirkung teilweise nicht zufriedenstellend oder besitzen unerwünschte Eigenschaften, wie eine geringe Nutzpflanzenverträglichkeit.

- 25 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Verbindungen mit besserer fungizider Wirksamkeit und/oder einer besseren Nutzpflanzenverträglichkeit bereitzustellen. Diese Aufgabe wird gelöst durch bicyclische Verbindungen der allgemeinen Formel I



worin

- 30 A<sub>1</sub> oder A<sub>5</sub> für C steht und die andere der beiden Variablen A<sub>1</sub>, A<sub>5</sub> für N, C oder C-R<sup>3</sup> steht;  
 A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, A<sub>4</sub> unabhängig voneinander für N oder C-R<sup>3a</sup> stehen,  
 wobei eine der Variablen A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> oder A<sub>4</sub> auch für S oder eine Gruppe N-R<sup>4</sup> stehen kann, wenn A<sub>1</sub> und A<sub>5</sub> beide für C stehen, worin  
 35 A<sub>1</sub> mit A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub> oder  
 A<sub>2</sub> mit A<sub>3</sub> und A<sub>4</sub> mit A<sub>5</sub> oder

## 2

- $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_2$  mit  $A_3$  oder  
 $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_3$  mit  $A_4$  oder  
 $A_1$  mit  $A_2$  und  $A_4$  mit  $A_5$  durch Doppelbindungen miteinander verbunden sind;
- 5     $n$     für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht;
- $R^a$     für Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkoxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy oder  $C(O)R^5$  steht;
- $R^1$     Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, worin ein Kohlenstoffatom der  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylkette durch ein Siliciumatom ersetzt sein kann,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl, wobei der Cycloalkylteil der zwei letztgenannten Gruppen 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyliden,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann und der Alkylteil in  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl 1, 2, 3 oder 4 unter Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl, das 1, 2, 3 oder 4 unter  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Halogen,  $C_1$ - $C_4$ -Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann,  $OR^6$ ,  $SR^6$ ,  $NR^7R^8$ , eine Gruppe der Formel  $-C(R^{11})(R^{12})C(=NOR^{13})(R^{14})$  oder eine Gruppe der Formel  $-C(=NOR^{15})C(=NOR^{16})(R^{17})$  bedeutet;
- 20     $R^2$     Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $OR^6$ ,  $SR^6$  oder  $NR^7R^8$  bedeutet;
- $R^3, R^{3a}$     unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl stehen;
- 25     $R^4$     Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl bedeutet;
- $R^5$     Wasserstoff, OH,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkoxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino oder Di-  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, Piperidin-1-yl, Pyrrolidin-1-yl oder Morpholin-4-yl bedeutet;
- 30     $R^6$     Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $COR^9$  bedeutet;
- $R^7, R^8$     unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkadienyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $C_5$ - $C_{10}$ -Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl,
- 35    ein 5- oder 6-gliedriger, gesättigter oder teilweise ungesättigter Heterocyclylus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, O und S, als Ringglieder aufweisen kann, oder
- ein 5- oder 6-gliedriger, aromatischer Heterocyclylus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, O und S, als Ringglieder aufweisen kann,
- 40    wobei die als  $R^7$ ,  $R^8$  genannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 Reste  $R^b$  aufweisen können, wobei

## 3

$R^b$  ausgewählt ist unter Cyano, Nitro, OH,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyloxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, Piperidin-1-yl, Pyrrolidin-1-yl oder Morpholin-4-yl;

- 5  $R^7$  mit  $R^8$  auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6 oder 7-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2, 3 oder 4 weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und  $NR^{10}$  als Ringglied aufweisen kann, der teilweise oder vollständig halogeniert sein kann und der 1, 2 oder 3 der Reste  $R^b$  aufweisen kann;
- 10  $R^9$ ,  $R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten; und  $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten;

- 15 wobei  $A_1$  nicht für N steht, wenn  $A_5$  für C steht und gleichzeitig  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  die folgenden Bedeutungen aufweisen:  $A_2$  steht für N oder  $C-R^{3a}$ ,  $A_3$  steht für  $C-R^{3a}$  und  $A_4$  steht für N oder  $C-R^{3a}$ ;

sowie die landwirtschaftlich verträglichen Salze von Verbindungen I.

- 20 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit die bicyclische Verbindungen der allgemeinen Formel I und deren landwirtschaftlich verträglichen Salze, ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin  $R^1$  und  $R^2$  gleichzeitig für OH oder gleichzeitig für Halogen stehen, wenn  $A_1$  für N und  $A_5$  für C stehen und die Variablen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  unabhängig voneinander N oder  $C-R^{3a}$  bedeuten.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der bicyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel I und ihrer landwirtschaftlich verträglichen Salze zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen (=Schadpilzen) sowie ein Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Schadpilzen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien, Pflanzen,
- 30 den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I und/oder mit einem landwirtschaftlich verträglichen Salz von I behandelt.

- Gegenstand der vorliegenden Erfindung Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen, enthaltend wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formel I und/oder ein landwirtschaftlich verträgliches Salz davon und wenigstens einen flüssigen oder festen Trägerstoff.
- 35

- Die Verbindungen der Formel I können je nach Substitutionsmuster ein oder mehrere Chiralitätszentren aufweisen und liegen dann als Enantiomeren- oder Diastereomeren-gemische vor. Gegenstand der Erfindung sind sowohl die reinen Enantiomere oder
- 40

## 4

Diastereomere als auch deren Gemische. Gegenstand der Erfindung sind auch Tautomere von Verbindungen der Formel I.

5 Unter landwirtschaftlich brauchbaren Salzen kommen vor allem die Salze derjenigen Kationen oder die Säureadditionssalze derjenigen Säuren in Betracht, deren Kationen beziehungsweise Anionen die fungizide Wirkung der Verbindungen I nicht negativ be-  
einträchtigen. So kommen als Kationen insbesondere die Ionen der Alkalimetalle, vor-  
zugsweise Natrium und Kalium, der Erdalkalimetalle, vorzugsweise Calcium, Magnesi-  
um und Barium, und der Übergangsmetalle, vorzugsweise Mangan, Kupfer, Zink und  
10 Eisen, sowie das Ammoniumion, das gewünschtenfalls ein bis vier C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
Alkylsubstituenten und/oder einen Phenyl- oder Benzylsubstituenten tragen kann, vor-  
zugsweise Diisopropylammonium, Tetramethylammonium, Tetrabutylammonium, Tri-  
methylbenzylammonium, des weiteren Phosphoniumionen, Sulfoniumionen, vorzugs-  
weise Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl)sulfonium und Sulfoxoniumionen, vorzugsweise Tri(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-  
15 alkyl)sulfoxonium, in Betracht.

Anionen von brauchbaren Säureadditionssalzen sind in erster Linie Chlorid, Bromid,  
Fluorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat, Phosphat,  
Nitrat, Hydrogencarbonat, Carbonat, Hexafluorosilikat, Hexafluorophosphat, Benzoat,  
20 sowie die Anionen von C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkansäuren, vorzugsweise Formiat, Acetat, Propionat  
und Butyrat. Sie können durch Reaktion von I mit einer Säure des entsprechenden  
Anions, vorzugsweise der Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefel-  
säure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, gebildet werden.

25 Bei den in den vorstehenden Formeln angegebenen Definitionen der Variablen werden  
Sammelbegriffe verwendet, die allgemein repräsentativ für die jeweiligen Substituenten  
stehen. Die Bedeutung C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> gibt die jeweils mögliche Anzahl von Kohlenstoffatomen  
in dem jeweiligen Substituenten oder Substituententeil an:

30 **Halogen:** Fluor, Chlor, Brom und Jod;

**Alkyl sowie alle Alkylteile in Alkoxy, Alkylthio, Alkylamino und Dialkylamino:** ge-  
sättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 4, bis 6, bis 8  
oder bis 10 Kohlenstoffatomen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-  
35 Methylethyl, Butyl, 1-Methyl-propyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-  
Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Di-methylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl,  
1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-  
Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl,  
2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl,  
40 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl und 1-Ethyl-2-

methylpropyl;

**Halo(gen)alkyl:** geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 4 oder bis 6 Kohlenstoffatomen (wie vorstehend genannt), wobei in diesen Gruppen teilweise oder vollständig die Wasserstoffatome durch Halogenatome wie vorstehend genannt ersetzt sein können, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Halogenalkyl wie Chlormethyl, Brommethyl, Dichlormethyl, Trichlormethyl, Fluormethyl, Difluormethyl, Trifluormethyl, Chlorfluormethyl, Dichlorfluormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Chlorethyl, 1-Bromethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-2-fluorethyl, 2-Chlor-2,2-difluorethyl, 2,2-Dichlor-2-fluorethyl, 2,2,2-Trichlorethyl, Pentafluorethyl und 1,1,1-Trifluorprop-2-yl;

**Alkenyl:** einfach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 4, bis 6, bis 8 oder bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Doppelbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl wie Ethenyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl, 1-Methylethenyl, 1-Butenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-1-propenyl, 2-Methyl-1-propenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 1-Pentenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 1-Methyl-1-butenyl, 2-Methyl-1-butenyl, 3-Methyl-1-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-3-butenyl, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-1-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 1-Hexenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-1-pentenyl, 2-Methyl-1-pentenyl, 3-Methyl-1-pentenyl, 4-Methyl-1-pentenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl, 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-1-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,2-Dimethyl-3-butenyl, 1,3-Dimethyl-1-butenyl, 1,3-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-1-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl, 3,3-Dimethyl-1-butenyl, 3,3-Dimethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-1-butenyl, 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-1-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-methyl-1propenyl und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl;

**Alkadienyl:** zweifach ungesättigte, geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffreste mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen und zwei Doppelbindungen in einer beliebigen Position z.B. 1,3-Butadienyl, 1-Methyl-1,3-butadienyl, 2-Methyl-1,3-butadienyl, Penta-1,3-dien-1-yl, Hexa-1,4-dien-1-yl, Hexa-1,4-dien-3-yl, Hexa-1,4-dien-6-yl, Hexa-1,5-dien-1-yl, Hexa-1,5-dien-3-yl, Hexa-1,5-dien-4-yl, Hepta-1,4-dien-1-yl, Hepta-1,4-dien-3-yl, Hepta-1,4-dien-6-yl, Hepta-1,4-dien-7-yl, Hepta-1,5-dien-1-yl, Hepta-1,5-dien-3-yl, Hepta-1,5-dien-4-yl, Hepta-1,5-dien-7-yl, Hepta-1,6-dien-1-yl, Hepta-1,6-dien-3-yl, Hepta-1,6-dien-4-yl, Hepta-1,6-dien-5-yl, Hepta-1,6-dien-2-yl, Octa-1,4-dien-1-yl, Octa-1,4-

## 6

dien-2-yl, Octa-1,4-dien-3-yl, Octa-1,4-dien-6-yl, Octa-1,4-dien-7-yl, Octa-1,5-dien-1-yl, Octa-1,5-dien-3-yl, Octa-1,5-dien-4-yl, Octa-1,5-dien-7-yl, Octa-1,6-dien-1-yl, Octa-1,6-dien-3-yl, Octa-1,6-dien-4-yl, Octa-1,6-dien-5-yl, Octa-1,6-dien-2-yl, Deca-1,4-dienyl, Deca-1,5-dienyl, Deca-1,6-dienyl, Deca-1,7-dienyl, Deca-1,8-dienyl, Deca-2,5-dienyl, 5 Deca-2,6-dienyl, Deca-2,7-dienyl, Deca-2,8-dienyl und dergleichen;

**Alkynyl:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 2 bis 4, 2 bis 6, 2 bis 8 oder 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und einer Dreifachbindung in einer beliebigen Position, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkynyl wie Ethinyl, 1-Propinyl, 2-Propinyl, 1-Butinyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 1-Methyl-2-propinyl, 1-Pentinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 3-Methyl-1-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl, 1-Hexinyl, 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 2-Methyl-3-pentinyl, 2-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-1-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-1-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 3,3-Dimethyl-1-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl, 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

**Alkyliden:** geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 4, vorzugsweise 1 bis 2 Kohlenstoffatomen, das an einem Kohlenstoffatom 2 Wasserstoffatome weniger enthält als das Stammalkan, z. B. Methylen, Ethyliden, Propyliden, Isopropyliden und Butyliden;

**Cycloalkyl:** monocyclische, gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 3 bis 8, vorzugsweise bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, das unsubstituiert oder 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliden, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann;

**Cycloalkenyl:** monocyclische, einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppen mit 5 bis 8, vorzugsweise bis 6 Kohlenstoffringgliedern, wie Cyclopenten-1-yl, Cyclopenten-3-yl, Cyclohexen-1-yl, Cyclohexen-3-yl und Cyclohexen-4-yl, das unsubstituiert oder 1, 2, 3 oder 4 unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann;

**Bicycloalkyl:** bicyclischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 10 C-Atomen wie Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-2-yl, Bicyclo[2.2.1]hept-7-yl, Bicyclo[2.2.2]oct-1-yl, Bicyclo[2.2.2]oct-2-yl, Bicyclo[3.3.0]octyl und Bicyclo[4.4.0]decyl;



## 7

**C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy** für eine über ein Sauerstoff gebundene Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen: z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy oder 1,1-Dimethylethoxy;

- 5 **C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy**: für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, wie voranstehend genannt, sowie z. B. Pentoxy, 1-Methylbutoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 1,1-Dimethylpropoxy, 1,2-Dimethylpropoxy, 2,2-Dimethylpropoxy, 1-Ethylpropoxy, Hexoxy, 1-Methylpentoxy, 2-Methylpentoxy, 3-Methylpentoxy, 4-Methylpentoxy, 1,1-Dimethylbutoxy, 1,2-Dimethylbutoxy, 1,3-Dimethylbutoxy, 2,2-Dimethylbutoxy, 2,3-Dimethylbutoxy, 3,3-Dimethylbutoxy, 1-Ethylbutoxy, 2-Ethylbutoxy, 1,1,2-Trimethylpropoxy, 1,2,2-Trimethylpropoxy, 1-Ethyl-1-methylpropoxy oder 1-Ethyl-2-methylpropoxy;

- 15 **C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy**: für einen C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxyrest wie vorstehend genannt, der partiell oder vollständig durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod, vorzugsweise durch Fluor substituiert ist, also z.B. OCH<sub>2</sub>F, OCHF<sub>2</sub>, OCF<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>Cl, OCHCl<sub>2</sub>, OCCl<sub>3</sub>, Chlorfluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, Chlordifluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2-Chlorethoxy, 2-Bromethoxy, 2-Iodethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-2-fluorethoxy, 2-Chlor-2,2-difluorethoxy, 2,2-Dichlor-2-fluorethoxy, 2,2,2-Trichlorethoxy, OC<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 2-Fluorpropoxy, 3-Fluorpropoxy, 2,2-Difluorpropoxy, 2,3-Difluorpropoxy, 20 2-Chlorpropoxy, 3-Chlorpropoxy, 2,3-Dichlorpropoxy, 2-Brompropoxy, 3-Brompropoxy, 3,3,3-Trifluorpropoxy, 3,3,3-Trichlorpropoxy, OCH<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, OCF<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, 1-(CH<sub>2</sub>F)-2-fluorethoxy, 1-(CH<sub>2</sub>Cl)-2-chlorethoxy, 1-(CH<sub>2</sub>Br)-2-bromethoxy, 4-Fluorbutoxy, 4-Chlorbutoxy, 4-Brombutoxy oder Nonafluorbutoxy;

- 25 **C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Halogenalkoxy**: für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy, wie voranstehend genannt, sowie z.B. 5-Fluorpentoxy, 5-Chlorpentoxy, 5-Brompentoxy, 5-Iodpentoxy, Undecafluorpentoxy, 6-Fluorhexoxy, 6-Chlorhexoxy, 6-Bromhexoxy, 6-Iodhexoxy oder Tridecafluorhexoxy;

- 30 **Alkenyloxy**: Alkenyl wie vorstehend genannt, das über ein Sauerstoffatom gebunden ist, z.B. C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy wie Vinyloxy, 1-Propenyloxy, 2-Propenyloxy, 1-Methylethenyloxy, 1-Butenyloxy, 2-Butenyloxy, 3-Butenyloxy, 1-Methyl-1-propenyloxy, 2-Methyl-1-propenyloxy, 1-Methyl-2-propenyloxy, 2-Methyl-2-propenyloxy, 1-Pentenyloxy, 2-Pentenyloxy, 3-Pentenyloxy, 4-Pentenyloxy, 1-Methyl-1-butenyloxy, 2-Methyl-1-butenyloxy, 3-Methyl-1-butenyloxy, 1-Methyl-2-butenyloxy, 2-Methyl-2-butenyloxy, 3-Methyl-2-butenyloxy, 1-Methyl-3-butenyloxy, 2-Methyl-3-butenyloxy, 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-1-propenyloxy, 1,2-Dimethyl-2-propenyloxy, 1-Ethyl-1-propenyloxy, 1-Ethyl-2-propenyloxy, 1-Hexenyloxy, 2-Hexenyloxy, 3-Hexenyloxy, 4-Hexenyloxy, 5-Hexenyloxy, 1-Methyl-1-pentenyloxy, 2-Methyl-1-pentenyloxy, 3-Methyl-1-pentenyloxy, 4-Methyl-1-pentenyloxy, 1-Methyl-2-pentenyloxy, 2-Methyl-2-pentenyloxy, 3-Methyl-2-pentenyloxy, 4-Methyl-2-pentenyloxy,

1-Methyl-3-pentenyl-oxo, 2-Methyl-3-pentenyl-oxo, 3-Methyl-3-pentenyl-oxo, 4-Methyl-3-pentenyl-oxo, 1-Methyl-4-pentenyl-oxo, 2-Methyl-4-pentenyl-oxo, 3-Methyl-4-pentenyl-oxo, 4-Methyl-4-pentenyl-oxo; 1,1-Dimethyl-2-butenyl-oxo, 1,1-Dimethyl-3-butenyl-oxo, 1,2-Dimethyl-1-butenyl-oxo, 1,2-Dimethyl-2-butenyl-oxo, 1,2-Dimethyl-3-butenyl-oxo, 1,3-Dimethyl-1-butenyl-oxo, 1,3-Dimethyl-2-butenyl-oxo, 1,3-Dimethyl-3-butenyl-oxo, 2,2-Dimethyl-3-butenyl-oxo, 2,3-Dimethyl-1-butenyl-oxo, 2,3-Dimethyl-2-butenyl-oxo, 2,3-Dimethyl-3-butenyl-oxo, 3,3-Dimethyl-1-butenyl-oxo, 3,3-Dimethyl-2-butenyl-oxo, 1-Ethyl-1-butenyl-oxo, 1-Ethyl-2-butenyl-oxo, 1-Ethyl-3-butenyl-oxo, 2-Ethyl-1-butenyl-oxo, 2-Ethyl-2-butenyl-oxo, 2-Ethyl-3-butenyl-oxo, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl-oxo, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl-oxo, 1-Ethyl-2-methyl-1-propenyl-oxo und 1-Ethyl-2-methyl-2-propenyl-oxo;

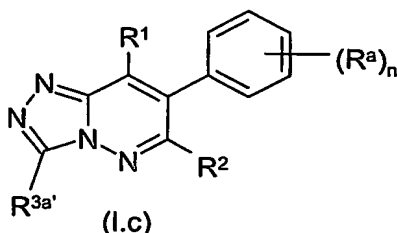
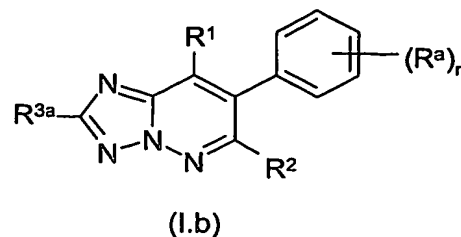
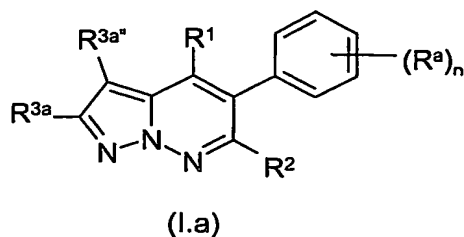
**Alkinyloxy:** Alkynyl wie vorstehend genannt, das über ein Sauerstoffatom gebunden ist, z.B. C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkinyloxy wie 2-Propinyloxy, 2-Butinyloxy, 3-Butinyloxy, 1-Methyl-2-propinyloxy, 2-Pentinyloxy, 3-Pentinyloxy, 4-Pentinyloxy, 1-Methyl-2-butinyloxy, 1-Methyl-3-butinyloxy, 2-Methyl-3-butinyloxy, 1-Ethyl-2-propinyloxy, 2-Hexinyloxy, 3-Hexinyloxy, 4-Hexinyloxy, 5-Hexinyloxy, 1-Methyl-2-pentinyloxy, 1-Methyl-3-pentinyloxy und dergleichen;

**fünf- oder sechsgliedriger gesättigtes oder partiell ungesättigter Heterocyclus, enthaltend ein, zwei oder drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel:** z.B. mono- und bicyclische Heterocyclen (Heterocyclyl) enthaltend neben Kohlenstoffringgliedern ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder ein oder zwei Sauerstoff- und/oder Schwefelatom, z.B. 2-Tetrahydrofuranyl, 3-Tetrahydrofuranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isloxazolidinyl, 4-Isloxazolidinyl, 5-Isloxazolidinyl, 3-Isouthiazolidinyl, 4-Isouthiazolidinyl, 5-Isouthiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Triazolidin-3-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2-Pyrrolin-2-yl, 2-Pyrrolin-3-yl, 3-Pyrrolin-2-yl, 3-Pyrrolin-3-yl, 2-Isloxazolin-3-yl, 3-Isloxazolin-3-yl, 4-Isloxazolin-3-yl, 2-Isloxazolin-4-yl, 3-Isloxazolin-4-yl, 4-Isloxazolin-4-yl, 2-Isloxazolin-5-yl, 3-Isloxazolin-5-yl, 4-Isloxazolin-5-yl, 2-Isouthiazolin-3-yl, 3-Isouthiazolin-3-yl, 4-Isouthiazolin-3-yl, 2-Isouthiazolin-4-yl, 3-Isouthiazolin-4-yl, 4-Isouthiazolin-4-yl, 2-Isouthiazolin-5-yl, 3-Isouthiazolin-5-yl, 4-Isouthiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-

- Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 3,4-Dihydrooxazol-5-yl, 3,4-Dihydrooxazol-2-yl, 3,4-Dihydrooxazol-3-yl, 3,4-Dihydrooxazol-4-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 1,3-Dioxan-5-yl, 2-Tetrahydropyranyl, 4-Tetrahydropyranyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Hexahydropyridazinyl, 4-Hexahydropyridazinyl, 2-Hexahydropyrimidinyl, 4-Hexahydropyrimidinyl, 5-Hexahydropyrimidinyl, 2-Piperazinyl, 1,3,5-Hexahydrotriazin-2-yl und 1,2,4-Hexahydrotriazin-3-yl;
- fünf- oder sechsgliedriger aromatischer Heterocyclus, enthaltend ein, zwei oder drei Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel:** ein- oder zweikerniges Heteroaryl, z.B. C-gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome oder ein oder zwei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isioxazolyl, 4-Isioxazolyl, 5-Isioxazolyl, 3-Isythiazolyl, 4-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl und 1,3,4-Triazol-2-yl; über Stickstoff gebundenes 5-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder wie Pyrrol-1-yl, Pyrazol-1-yl, Imidazol-1-yl, 1,2,3-Triazol-1-yl und 1,2,4-Triazol-1-yl; 6-gliedriges Heteroaryl, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome als Ringglieder wie Pyridin-2-yl, Pyridin-3-yl, Pyridin-4-yl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl.

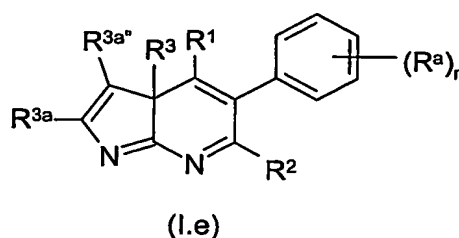
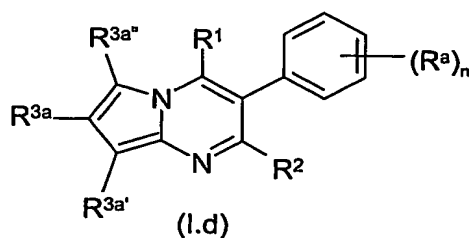
Eine erste bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I, worin  $A_1$  mit  $A_2$  sowie  $A_3$  mit  $A_4$  jeweils durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind. In der Regel stehen dann  $A_1$  für C und  $A_5$  für N. Die verbleibenden Gruppen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  stehen dann unabhängig voneinander für N oder C-R<sup>3a</sup>. Hierzu zählen beispielsweise die Verbindungen der allgemeinen Formeln I.a, I.b und I.c:

10



Hierunter sind Verbindungen bevorzugt, worin A<sub>1</sub> für C steht, A<sub>2</sub> und A<sub>5</sub> für N stehen und die verbleibenden Gruppen A<sub>3</sub> und A<sub>4</sub> unabhängig voneinander N oder C-R<sup>3a</sup> bedeuten, z.B. die Verbindungen der Formeln I.b und I.c.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I, worin A<sub>2</sub> mit A<sub>3</sub> sowie A<sub>4</sub> mit A<sub>5</sub> jeweils durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind. In der Regel stehen dann A<sub>1</sub> für N oder C-R<sup>3</sup> und A<sub>5</sub> für C. Beispiele hierfür sind Verbindungen I, worin A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> für C-R<sup>3a</sup> stehen und A<sub>4</sub> N oder C-R<sup>3a</sup> bedeuten, beispielsweise die Verbindungen der Formeln I.d und I.e. A<sub>1</sub> steht vorzugsweise für N.

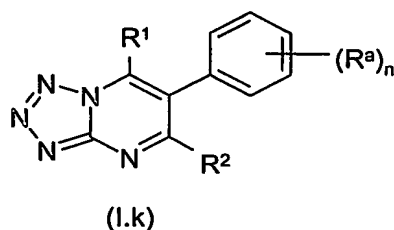
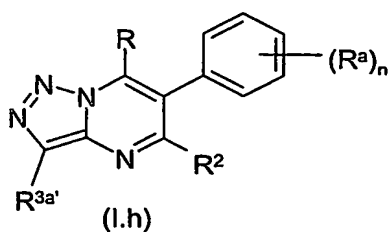
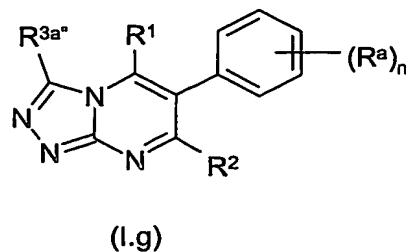
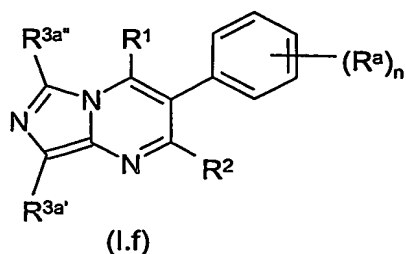


15

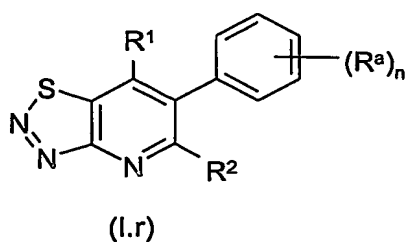
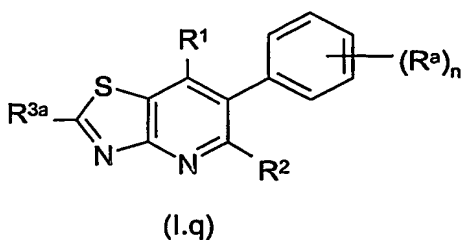
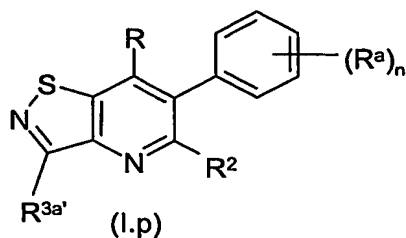
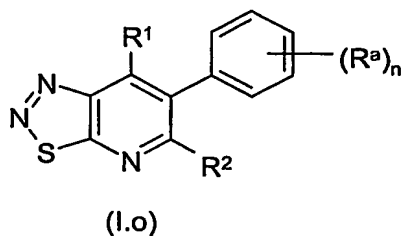
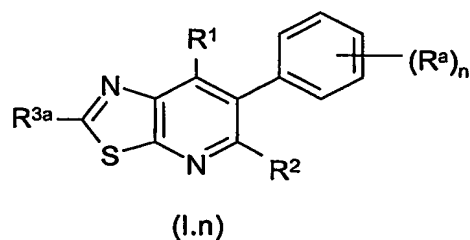
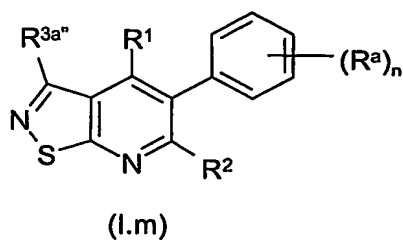
Unter den Verbindungen der Formel I, worin A<sub>2</sub> mit A<sub>3</sub> und A<sub>4</sub> mit A<sub>5</sub> jeweils durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind, A<sub>1</sub> für N und A<sub>5</sub> für C stehen, sind solche Verbindungen bevorzugt, worin A<sub>3</sub> für N steht und A<sub>2</sub> und A<sub>4</sub> unabhängig voneinander C-R<sup>3a</sup> oder N bedeuten. Hierzu zählen beispielsweise die Verbindungen der Formeln I.f, I.g, I.h und I.k:

20

11

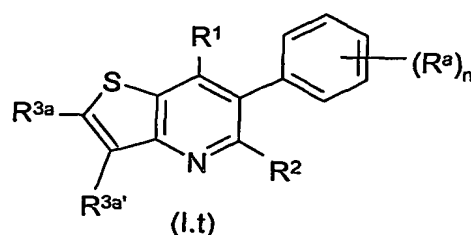
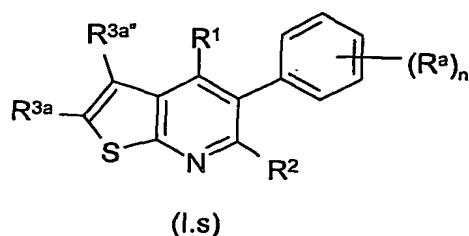


- 5 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft Verbindungen der Formel I, worin  $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_2$  mit  $A_3$  oder  $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_3$  mit  $A_4$  jeweils durch eine Doppelbindung miteinander verbunden sind. In der Regel stehen dann  $A_1$  und  $A_5$  für C. Hierunter bevorzugt sind Verbindungen I, worin eine der Variablen  $A_2$ , oder  $A_4$  für S und die verbleibenden Variablen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  unabhängig voneinander für N oder C- $R^{3a}$  stehen, beispielsweise die Verbindungen der Formeln I.m, I.n, I.o, I.p, I.q, I.r, I.s und I.t.
- 10

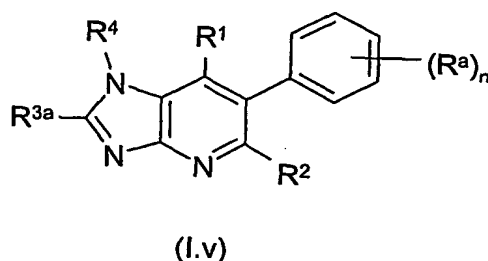
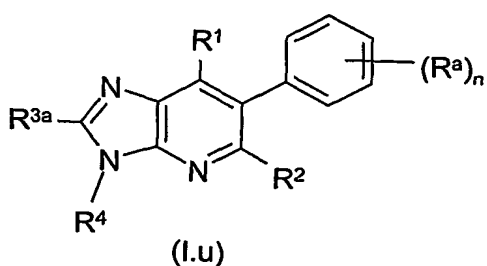


15

12



Hierunter bevorzugt sind auch Verbindungen I, worin eine der Variablen  $A_2$  oder  $A_4$  für  $N-R^4$  steht und die verbleibenden Variablen  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  unabhängig voneinander für  $N$  oder  $C-R^{3a}$  stehen, beispielsweise die Verbindungen der Formeln I.u und I.v:



In den Formeln I.a bis I.v haben die Variablen  $R^a$ ,  $n$ ,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^{3a}$  und  $R^4$  die zuvor genannten Bedeutungen, insbesondere die im Folgenden als bevorzugt angegebenen Bedeutungen.  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  haben die für  $R^{3a}$  angegebenen Bedeutungen.

Unter den Verbindungen der Formeln I.a bis I.v sind insbesondere die Verbindungen I.c, I.f, I.g und I.k bevorzugt. Bevorzugt sind außerdem die Verbindungen der Formeln I.m, I.n, I.o, I.p, I.q, I.r, I.s, I.t, I.u und I.v.

Im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen I als Fungizide weisen die Variablen  $n$ ,  $R^a$ ,  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander und vorzugsweise in Kombination die folgenden Bedeutungen auf:

$n$  1, 2, 3 oder 4, insbesondere 2, oder 3;

$R^a$  Halogen, insbesondere Fluor oder Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, insbesondere Methyl, Alkoxy, insbesondere Methoxy,  $C_1$ - $C_2$ -Fluoralkyl insbesondere Difluormethyl und Trifluormethyl, und  $C_1$ - $C_2$ -Fluoralkoxy, insbesondere Difluormethoxy und Trifluormethoxy. Besonders bevorzugt ist  $R^a$  ausgewählt unter Halogen, speziell Fluor oder Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, speziell Methyl, und  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, speziell Methoxy.

$R^1$   $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl oder insbesondere eine Gruppe  $NR^7R^8$ .

$R^2$  Halogen, speziell Chlor, oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, speziell Methyl.

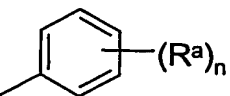
5 Sofern  $R^1$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl steht, bedeutet  $R^2$  vorzugsweise  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und speziell Methyl.

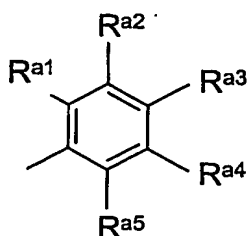
Sofern  $R^1$  für eine Gruppe  $NR^7R^8$  steht, ist  $R^2$  vorzugsweise ausgewählt unter Chlor und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl und speziell unter Chlor und Methyl.

10 Sofern  $R^1$  für eine Gruppe  $NR^7R^8$  steht, ist vorzugsweise wenigstens einer der Reste  $R^7$ ,  $R^8$  von Wasserstoff verschieden. Insbesondere steht  $R^7$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl.  $R^8$  steht insbesondere für Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl.

15 Zu den bevorzugten Gruppen  $NR^7R^8$  zählen auch solche, die für einen gesättigten oder teilweise ungesättigten heterocyclischen Rest stehen, der neben dem Stickstoffatom 1 weiteres Heteroatom, ausgewählt unter O, S, und  $NR^{10}$  als Ringglied aufweisen kann, und der 1 oder 2 Substituenten aufweisen kann, die ausgewählt sind unter  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl und  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl. Vorzugsweise weist der heterocyclische Rest 5 bis 7 Atome als Ringglieder auf. Beispiele für derartige heterocyclische Reste sind Pyrrolidin, Piperidin, Morpholin, Tetrahydropyridin, z.B. 1,2,3,6-Tetrahydropyridin, Piperazin und Azepan, die in der vorgenannten Weise substituiert sein können.

Im Hinblick auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen I als Fungizide

25 steht der Rest  vorzugsweise für einen Rest der Formel



worin

- 30  $R^{a1}$  für Fluor, Chlor oder Methyl;  
 $R^{a2}$  für Wasserstoff oder Fluor;  
 $R^{a3}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, speziell Methyl, oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy, speziell Methoxy;  
 $R^{a4}$  für Wasserstoff oder Fluor;  
 $R^{a5}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, speziell Methyl, stehen.

Hierbei ist wenigstens einer der Reste  $R^{a3}$ ,  $R^{a5}$  von Wasserstoff verschieden. Insbesondere steht wenigstens einer und besonders bevorzugt beide Reste  $R^{a2}$ ,  $R^{a4}$  für Wasserstoff.

5

Im Übrigen weisen die Variablen  $R^3$ ,  $R^{3a}$ ,  $R^{3a'}$ ,  $R^{3a''}$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  und  $R^6$  unabhängig voneinander und vorzugsweise in Kombination mit den bevorzugten Bedeutungen der Variablen  $n$ ,  $R^a$ ,  $R^1$  und  $R^2$  die folgenden Bedeutungen auf:

|    |            |   |
|----|------------|---|
| 10 | $R^3$      | Wasserstoff;  |
|    | $R^{3a}$   | Wasserstoff;  |
|    | $R^{3a'}$  | Wasserstoff oder CN   |
|    | $R^{3a''}$ | Wasserstoff   |
|    | $R^4$      | $C_1$ - $C_4$ -Alkyl;   |
| 15 | $R^5$      | Wasserstoff, $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;             |
|    | $R^6$      | Wasserstoff, $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, CHO oder $C_1$ - $C_4$ -Alkylcarbonyl. |

$R^{10}$  steht vorzugsweise für H oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, z. B. Methyl.  $R^{11}$  und  $R^{12}$  stehen unabhängig voneinander vorzugsweise für H oder Methyl, insbesondere H.  $R^{13}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  stehen vorzugsweise für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.  $R^{14}$  und  $R^{17}$  stehen vorzugsweise für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl.

20

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-chlor steht (Verbindungen I.c.1). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.1 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.1, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

25

30

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor steht (Verbindungen I.c.2). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.2, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.2, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle

35

40



## 15

A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dichlor steht (Verbindungen I.c.3). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.3, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.3, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-methyl steht (Verbindungen I.c.4). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.4, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.4, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4,6-Trifluor steht (Verbindungen I.c.5). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.5, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.5, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

35 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor-4-methoxy steht (Verbindungen I.c.6). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.6, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen

## 16

aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.6, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl-4-fluor steht (Verbindungen I.c.7). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.7, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.7, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor steht (Verbindungen I.c.8). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.8, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.8, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor steht (Verbindungen I.c.9). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.9, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.9, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$

- für 2,4-Difluor steht (Verbindungen I.c.10). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.10, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.10, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 10 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-chlor steht (Verbindungen I.c.11). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.11, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.11, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 20 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor-4-fluor steht (Verbindungen I.c.12). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.12, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.12, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 30 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl steht (Verbindungen I.c.13). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.13, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.13, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Dimethyl steht (Verbindungen I.c.14). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.14, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.14, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-methyl steht (Verbindungen I.c.15). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.15, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.15, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.c, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dimethyl steht (Verbindungen I.c.16). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.c.16, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.c.16, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-chlor steht (Verbindungen I.f.1). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.1 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.1, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Was-

Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. ). Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.1 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.1, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor steht (Verbindungen I.f.2). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.2, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.2, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.2, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.2, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dichlor steht (Verbindungen I.f.3). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.3, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.3, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.3 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A ange-

gebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.3, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-methyl steht (Verbindungen I.f.4). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.4, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.4, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.4 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.4, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4,6-Trifluor steht (Verbindungen I.f.5). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.5, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.5, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.5 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.5, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor-4-methoxy steht (Verbindungen I.f.6). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.6, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.6, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.6 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.6, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl-4-fluor steht (Verbindungen I.f.7). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.7, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.7, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.7 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.7, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor steht (Verbindungen I.f.8). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.8, worin

## 22

$R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.8, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.8 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.8, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor steht (Verbindungen I.f.9). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.9, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.9, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.9 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.9, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Difluor steht (Verbindungen I.f.10). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.10, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.10, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils



## 23

die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.10 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.10, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-chlor steht (Verbindungen I.f.11). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.11, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.11, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.11 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.11, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor-4-fluor steht (Verbindungen I.f.12). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.12, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.12, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.12 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff

stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.12, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl steht (Verbindungen I.f.13). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.13, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.13, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.13 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.13, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Dimethyl steht (Verbindungen I.f.14). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.14, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.14, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.14 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.14, worin

## 25

$R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

5

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-methyl steht (Verbindungen I.f.15). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.15, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.15, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.15 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.15, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.f, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dimethyl steht (Verbindungen I.f.16). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.f.16, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.16, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.16 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.f.16, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a'}$  für CN und  $R^{3a''}$  für Wasserstoff stehen,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeu-

## 26

tungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-chlor steht (Verbindungen I.g.1). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.1 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind  
10 auch Verbindungen I.g.1, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor steht (Verbindungen I.g.2). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.2, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.2, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.  
20

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dichlor steht (Verbindungen I.g.3). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.3, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.3, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.  
30  
35

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-methyl steht (Verbindungen I.g.4). Beispiele hierfür sind Verbindungen  
40 I.g.4, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen

## 27

- aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.4, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4,6-Trifluor steht (Verbindungen I.g.5). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.5, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.5, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor-4-methoxy steht (Verbindungen I.g.6). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.6, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.6, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl-4-fluor steht (Verbindungen I.g.7). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.7, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.7, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$

## 28

für 2-Fluor steht (Verbindungen I.g.8). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.8, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele

5 hierfür sind auch Verbindungen I.g.8, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

10 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor steht (Verbindungen I.g.9). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.9, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele

15 hierfür sind auch Verbindungen I.g.9, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

20 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Difluor steht (Verbindungen I.g.10). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.10, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele

25 hierfür sind auch Verbindungen I.g.10, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

30

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-chlor steht (Verbindungen I.g.11). Beispiele hierfür sind Verbindungen

35 I.g.11, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.11, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer

40 Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor-4-fluor steht (Verbindungen I.g.12). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.12, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.12, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl steht (Verbindungen I.g.13). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.13, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.13, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Dimethyl steht (Verbindungen I.g.14). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.14, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.14, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-methyl steht (Verbindungen I.g.15). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.15, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.15, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a}$  für

Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dimethyl steht (Verbindungen I.g.16). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.g.16, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^{3a''}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 10 Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.g.16, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^{3a''}$  für Wasserstoff steht,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-chlor steht (Verbindungen I.k.1). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.1 worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.1, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 20 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor steht (Verbindungen I.k.2). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.2, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.2, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dichlor steht (Verbindungen I.k.3). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.3, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Ver-
- 30
- 35
- 40



bindungen I.k.3, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-6-methyl steht (Verbindungen I.k.4). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.4, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer
- 10 Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.4, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4,6-Trifluor steht (Verbindungen I.k.5). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.5, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer
- 20 Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.5, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Difluor-4-methoxy steht (Verbindungen I.k.6). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.6, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 30 in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.6, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.
- 35 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl-4-fluor steht (Verbindungen I.k.7). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.7, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer
- 40 Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.7, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemein-

sam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor steht (Verbindungen I.k.8). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.8, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.8, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor steht (Verbindungen I.k.9). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.9, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.9, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Difluor steht (Verbindungen I.k.10). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.10, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.10, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

35 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-chlor steht (Verbindungen I.k.11). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.11, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Verbindungen I.k.11, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  ge-

meinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Chlor-4-fluor steht (Verbindungen I.k.12). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.12, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch
- 10 Verbindungen I.k.12, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 15 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Methyl steht (Verbindungen I.k.13). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.13, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch Ver-
- 20 bindungen I.k.13, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,4-Dimethyl steht (Verbindungen I.k.14). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.14, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch
- 30 Verbindungen I.k.14, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 35 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2-Fluor-4-methyl steht (Verbindungen I.k.15). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.15, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch
- 40 Verbindungen I.k.15, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  ge-

meinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

- 5 Besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind weiterhin die Verbindungen der allgemeinen Formel I.k, worin  $R^2$  für Chlor oder Methyl steht und  $(R^a)_n$  für 2,6-Dimethyl steht (Verbindungen I.k.16). Beispiele hierfür sind Verbindungen I.k.16, worin  $R^2$  Chlor bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist. Beispiele hierfür sind auch
- 10 Verbindungen I.k.16, worin  $R^2$  Methyl bedeutet,  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht, wobei  $R^7$ ,  $R^8$  gemeinsam jeweils die in einer Zeile der Tabelle A angegebenen Bedeutungen aufweisen, oder  $R^1$  die in einer Zeile der Tabelle B angegebene Bedeutung aufweist.

Tabelle A:

| Nr.  | $R^7$                     | $R^8$          |
|------|---------------------------|----------------|
| A-1  | H                         | H              |
| A-2  | $CH_2CH_3$                | H              |
| A-3  | $CH_2CH_3$                | $CH_3$         |
| A-4  | $CH_2CH_3$                | $CH_2CH_3$     |
| A-5  | $CH_2CF_3$                | H              |
| A-6  | $CH_2CF_3$                | $CH_3$         |
| A-7  | $CH_2CF_3$                | $CH_2CH_3$     |
| A-8  | $CH_2CCl_3$               | H              |
| A-9  | $CH_2CCl_3$               | $CH_3$         |
| A-10 | $CH_2CCl_3$               | $CH_2CH_3$     |
| A-11 | $CH_2CH_2CH_3$            | H              |
| A-12 | $CH_2CH_2CH_3$            | $CH_3$         |
| A-13 | $CH_2CH_2CH_3$            | $CH_2CH_3$     |
| A-14 | $CH_2CH_2CH_3$            | $CH_2CH_2CH_3$ |
| A-15 | $CH(CH_3)_2$              | H              |
| A-16 | $CH(CH_3)_2$              | $CH_3$         |
| A-17 | $CH(CH_3)_2$              | $CH_2CH_3$     |
| A-18 | $(\pm) CH(CH_3)-CH_2CH_3$ | H              |
| A-19 | $(\pm) CH(CH_3)-CH_2CH_3$ | $CH_3$         |
| A-20 | $(\pm) CH(CH_3)-CH_2CH_3$ | $CH_2CH_3$     |

| Nr.  | R <sup>7</sup>   | R <sup>8</sup>                  |
|------|--|---------------------------------|
| A-21 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                               |
| A-22 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                 |
| A-23 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-24 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | H                               |
| A-25 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>3</sub>                 |
| A-26 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-27 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                               |
| A-28 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 |
| A-29 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-30 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                               |
| A-31 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 |
| A-32 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-33 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | H                               |
| A-34 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub>                 |
| A-35 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-36 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | H                               |
| A-37 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 |
| A-38 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-39 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | H                               |
| A-40 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 |
| A-41 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-42 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | H                               |
| A-43 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 |
| A-44 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-45 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | H                               |
| A-46 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub>                 |
| A-47 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-48 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | H                               |
| A-49 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | CH <sub>3</sub>                 |
| A-50 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-51 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                   | H                               |

| Nr.  | R <sup>7</sup>  | R <sup>8</sup>                  |
|------|---|---------------------------------|
| A-52 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                        | CH <sub>3</sub>                 |
| A-53 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CF <sub>3</sub>                        | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-54 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | H                               |
| A-55 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>3</sub>                 |
| A-56 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-57 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | H                               |
| A-58 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>3</sub>                 |
| A-59 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-60 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | H                               |
| A-61 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>3</sub>                 |
| A-62 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )-CCl <sub>3</sub>                       | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-63 | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                 | H                               |
| A-64 | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                 |
| A-65 | CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-66 | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | H                               |
| A-67 | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>                 |
| A-68 | CH <sub>2</sub> (CF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-69 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>             | H                               |
| A-70 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>             | CH <sub>3</sub>                 |
| A-71 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>             | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-72 | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                              | H                               |
| A-73 | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                              | CH <sub>3</sub>                 |
| A-74 | CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>                              | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-75 | CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>                          | H                               |
| A-76 | CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>                          | CH <sub>3</sub>                 |
| A-77 | CH(CH <sub>3</sub> )CH=CH <sub>2</sub>                          | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-78 | CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>         | H                               |
| A-79 | CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>         | CH <sub>3</sub>                 |
| A-80 | CH(CH <sub>3</sub> )C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>         | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-81 | Cyclopentyl   | H                               |
| A-82 | Cyclopentyl   | CH <sub>3</sub>                 |

## 37

| Nr.  | R <sup>7</sup>   | R <sup>8</sup>                  |
|------|--|---------------------------------|
| A-83 | Cyclopentyl  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-84 | Cyclohexyl   | H                               |
| A-85 | Cyclohexyl   | CH <sub>3</sub>                 |
| A-86 | Cyclohexyl   | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| A-87 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -                                |                                 |
| A-88 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CHCH <sub>2</sub> -               |                                 |
| A-89 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - |                                 |
| A-90 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CHF(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                  |                                 |
| A-91 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CHFCH <sub>2</sub> -                                  |                                 |
| A-92 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - |                                 |
| A-93 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                    |                                 |
| A-94 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> S(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                    |                                 |
| A-95 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |                                 |
| A-96 | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -   |                                 |
| A-97 | -CH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> -  |                                 |
| A-98 | -CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -                                 |                                 |
| A-99 | -CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -                 |                                 |

Tabelle B:

| Nr.  | R <sup>1</sup>  |
|------|---|
| B-1  | CH <sub>3</sub>   |
| B-2  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                                   |
| B-3  | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                   |
| B-4  | CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                 |
| B-5  | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |
| B-6  | (±) CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>           |
| B-7  | (R) CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>           |
| B-8  | (S) CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>           |
| B-9  | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                   |
| B-10 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                                  |
| B-11 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>                   |
| B-12 | CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |
| B-13 | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> |

| Nr.  | R <sup>1</sup>   |
|------|--|
| B-14 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-15 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-16 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-17 | (±) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-18 | (R) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-19 | (S) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-20 | (±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      |
| B-21 | (R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      |
| B-22 | (S) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                      |
| B-23 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>                                |
| B-24 | (±,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-25 | (±,R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-26 | (±,S) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-27 | (R,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-28 | (S, ±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| B-29 | (±) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                        |
| B-30 | (R) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                        |
| B-31 | (S) CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                        |
| B-32 | (±) CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-33 | (R) CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-34 | (S) CH <sub>2</sub> CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>        |
| B-35 | (±,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                  |
| B-36 | (±,R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                  |
| B-37 | (±,S) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                  |
| B-38 | (R,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                  |
| B-39 | (S,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CF <sub>3</sub>                  |
| B-40 | (±,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-41 | (±,R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-42 | (±,S) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-43 | (R,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-44 | (S,±) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CF <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>  |
| B-45 | CF <sub>3</sub>  |
| B-46 | CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>  |
| B-47 | CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>                                |
| B-48 | c-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>  |
| B-49 | (1-CH <sub>3</sub> )-c-C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>                           |
| B-50 | c-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>  |
| B-51 | c-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>   |



| Nr.  | R <sup>1</sup>   |
|------|--|
| B-52 | (4-CH <sub>3</sub> )-c-C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>  |
| B-53 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>  |
| B-54 | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>                            |
| B-55 | CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| B-56 | CH <sub>2</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>   |
| B-57 | n-C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>   |
| B-58 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             |
| B-59 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>            |
| B-60 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                          |
| B-61 | CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   |
| B-62 | CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>                               |
| B-63 | CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                             |
| B-64 | CH <sub>2</sub> -c-C <sub>5</sub> H <sub>9</sub>   |
| B-65 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                        |
| B-66 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                         |
| B-67 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>                        |
| B-68 | CH(CH <sub>3</sub> )-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| B-69 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                              |
| B-70 | CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>               |
| B-71 | 2-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   |
| B-72 | 3-CH <sub>3</sub> -c-C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>   |
| B-73 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                              |
| B-74 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -CH <sub>3</sub>   |
| B-75 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                             |
| B-76 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>            |
| B-77 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>          |
| B-78 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                          |
| B-79 | CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  |
| B-80 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>                               |
| B-81 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         |
| B-82 | (CH <sub>2</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>       |
| B-83 | CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>         |
| B-84 | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| B-85 | CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>          |
| B-86 | CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>          |
| B-87 | CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>              |
| B-88 | CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )-n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>                       |
| B-89 | C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>                              |

| Nr.   | R <sup>1</sup>   |
|-------|--|
| B-90  | $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                                 |
| B-91  | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-n-C}_3\text{H}_7$                |
| B-92  | $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-n-C}_4\text{H}_9$                           |
| B-93  | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3$                         |
| B-94  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                         |
| B-95  | $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                       |
| B-96  | $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$               |
| B-97  | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$             |
| B-98  | $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                       |
| B-99  | $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$               |
| B-100 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$                |
| B-101 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$                          |
| B-102 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$                |
| B-103 | $\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$        |
| B-104 | $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-n-C}_3\text{H}_7$               |
| B-105 | $\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)_2$  |
| B-106 | $\text{CH}(\text{n-C}_3\text{H}_7)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$                        |
| B-107 | $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$                                   |
| B-108 | $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$             |
| B-109 | $\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$   |
| B-110 | $(3\text{-CH}_3)\text{-c-C}_6\text{H}_{10}$  |
| B-111 | $(2\text{-CH}_3)\text{-c-C}_6\text{H}_{10}$  |
| B-112 | $\text{n-C}_8\text{H}_{17}$  |
| B-113 | $\text{CH}_2\text{C}(\text{=NO-CH}_3)\text{CH}_3$                                  |
| B-114 | $\text{CH}_2\text{C}(\text{=NO-C}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$                         |
| B-115 | $\text{CH}_2\text{C}(\text{=NO-n-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$                       |
| B-116 | $\text{CH}_2\text{C}(\text{=NO-i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$                       |
| B-117 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{CH}_3$                        |
| B-118 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$               |
| B-119 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=NO-n-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$            |
| B-120 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{=NO-i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$            |
| B-121 | $\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{CH}_3$                      |
| B-122 | $\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$             |
| B-123 | $\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{C}(\text{=NO-n-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$          |
| B-124 | $\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{C}(\text{=NO-i-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$          |
| B-125 | $\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{=NOCH}_3)\text{CH}_3$             |
| B-126 | $\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$    |
| B-127 | $\text{C}(\text{=NOC}_2\text{H}_5)\text{C}(\text{=NO-n-C}_3\text{H}_7)\text{CH}_3$ |

| Nr.   | R <sup>1</sup>                      |
|-------|-------------------------------------|
| B-128 | $C(=NOC_2H_5)C(=NO-i-C_3H_7)CH_3$   |
| B-129 | $CH_2C(=NO-CH_3)C_2H_5$             |
| B-130 | $CH_2C(=NO-C_2H_5)C_2H_5$           |
| B-131 | $CH_2C(=NO-n-C_3H_7)C_2H_5$         |
| B-132 | $CH_2C(=NO-i-C_3H_7)C_2H_5$         |
| B-133 | $CH(CH_3)C(=NOCH_3)C_2H_5$          |
| B-134 | $CH(CH_3)C(=NOC_2H_5)C_2H_5$        |
| B-135 | $CH(CH_3)C(=NO-n-C_3H_7)C_2H_5$     |
| B-136 | $CH(CH_3)C(=NO-n-C_3H_7)C_2H_5$     |
| B-137 | $C(=NOCH_3)C(=NOCH_3)C_2H_5$        |
| B-138 | $C(=NOCH_3)C(=NOC_2H_5)C_2H_5$      |
| B-139 | $C(=NOCH_3)C(=NO-n-C_3H_7)C_2H_5$   |
| B-140 | $C(=NOCH_3)C(=NO-i-C_3H_7)C_2H_5$   |
| B-141 | $C(=NOC_2H_5)C(=NOCH_3)C_2H_5$      |
| B-142 | $C(=NOC_2H_5)C(=NOC_2H_5)C_2H_5$    |
| B-143 | $C(=NOC_2H_5)C(=NO-n-C_3H_7)C_2H_5$ |
| B-144 | $C(=NOC_2H_5)C(=NO-i-C_3H_7)C_2H_5$ |
| B-145 | $CH=CH-CH_2CH_3$                    |
| B-146 | $CH_2-CH=CH-CH_3$                   |
| B-147 | $CH_2-CH_2-CH=CH_2$                 |
| B-148 | $C(CH_3)_2CH_2CH_3$                 |
| B-149 | $CH=C(CH_3)_2$                      |
| B-150 | $C(=CH_2)-CH_2CH_3$                 |
| B-151 | $C(CH_3)=CH-CH_3$                   |
| B-152 | $CH(CH_3)CH=CH_2$                   |
| B-153 | $CH=CH-n-C_3H_7$                    |
| B-154 | $CH_2-CH=CH-C_2H_5$                 |
| B-155 | $(CH_2)_2-CH=CH-CH_3$               |
| B-156 | $(CH_2)_3-CH=CH_2$                  |
| B-157 | $CH=CH-CH(CH_3)_2$                  |
| B-158 | $CH_2-CH=C(CH_3)_2$                 |
| B-159 | $(CH_2)_2-C(CH_3)=CH_2$             |
| B-160 | $CH=C(CH_3)-C_2H_5$                 |
| B-161 | $CH_2-C(=CH_2)-C_2H_5$              |
| B-162 | $CH_2-C(CH_3)=CH-CH_3$              |
| B-163 | $CH_2-CH(CH_3)-CH=CH_2$             |
| B-164 | $C(=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_3$           |
| B-165 | $C(CH_3)=CH-CH_2-CH_3$              |

| Nr.   | R <sup>1</sup>  |
|-------|---|
| B-166 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH-CH}_3$                        |
| B-167 | $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$               |
| B-168 | $\text{C(=CH}_2\text{)CH(CH}_3\text{)}_2$                         |
| B-169 | $\text{C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)}_2$                          |
| B-170 | $\text{CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$                     |
| B-171 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH=CH}_2$                          |
| B-172 | $\text{C(C}_2\text{H}_5\text{)=CH-CH}_3$                          |
| B-173 | $\text{CH(C}_2\text{H}_5\text{)-CH=CH}_2$                         |
| B-174 | $\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-175 | $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-176 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-177 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$           |
| B-178 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$  |
| B-179 | $\text{CH=CH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_3$                    |
| B-180 | $\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH(CH}_3\text{)CH}_3$                    |
| B-181 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)CH}_3$            |
| B-182 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$  |
| B-183 | $\text{CH=CH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$                   |
| B-184 | $\text{CH}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-185 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-186 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$           |
| B-187 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$          |
| B-188 | $\text{CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-189 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-190 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-191 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_3$                   |
| B-192 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH=CH}_2$          |
| B-193 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-194 | $\text{C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-195 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$                   |
| B-196 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$                   |
| B-197 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$          |
| B-198 | $\text{CH=CH-C(CH}_3\text{)}_3$                                   |
| B-199 | $\text{CH=C(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                   |
| B-200 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$         |
| B-201 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH}_3$           |
| B-202 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$         |
| B-203 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$         |

| Nr.   | R <sup>1</sup>                     |
|-------|------------------------------------|
| B-204 | $C(CH_3)=CH-CH(CH_3)-CH_3$         |
| B-205 | $CH(CH_3)-CH=C(CH_3)-CH_3$         |
| B-206 | $CH(CH_3)-CH_2-C(=CH_2)-CH_3$      |
| B-207 | $CH=C(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$        |
| B-208 | $CH_2-C(=CH-CH_3)-CH_2-CH_3$       |
| B-209 | $CH_2-CH(CH=CH_2)-CH_2-CH_3$       |
| B-210 | $C(=CH-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$       |
| B-211 | $CH(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_3$       |
| B-212 | $C(CH_2-CH_3)=CH-CH_2-CH_3$        |
| B-213 | $CH(CH_2-CH_3)-CH=CH-CH_3$         |
| B-214 | $CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH=CH_2$       |
| B-215 | $CH_2-C(CH_3)_2-CH=CH_2$           |
| B-216 | $C(=CH_2)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$      |
| B-217 | $C(CH_3)=C(CH_3)-CH_2-CH_3$        |
| B-218 | $CH(CH_3)-C(=CH_2)-CH_2-CH_3$      |
| B-219 | $CH(CH_3)-C(CH_3)=CH-CH_3$         |
| B-220 | $CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH=CH_2$        |
| B-221 | $C(CH_3)_2-CH=CH-CH_3$             |
| B-222 | $C(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$           |
| B-223 | $C(=CH_2)-C(CH_3)_3$               |
| B-224 | $C(=CH-CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$        |
| B-225 | $CH(CH=CH_2)-CH(CH_3)-CH_3$        |
| B-226 | $C(CH_2-CH_3)=C(CH_3)-CH_3$        |
| B-227 | $CH(CH_2-CH_3)-C(=CH_2)-CH_3$      |
| B-228 | $C(CH_3)_2-C(=CH_2)-CH_3$          |
| B-229 | $C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-CH_3$       |
| B-230 | $C(CH_3)(CH_2CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ |
| B-231 | $CH(CH_2CH_3)-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$  |
| B-232 | $CH(CH_2CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$  |
| B-233 | $C(CH_3)_2-C(CH_3)_3$              |
| B-234 | $C(CH_2-CH_3)-C(CH_3)_3$           |
| B-235 | $C(CH_3)(CH_2-CH_3)-CH(CH_3)_2$    |
| B-236 | $CH(CH(CH_3)_2)-CH(CH_3)_2$        |
| B-237 | $CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$   |
| B-238 | $CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$   |
| B-239 | $CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_3$   |
| B-240 | $CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_3$   |
| B-241 | $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH=CH-CH_3$   |

| Nr.   | R <sup>1</sup>   |
|-------|--|
| B-242 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>  |
| B-243 | CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>                             |
| B-244 | CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>                             |
| B-245 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>                             |
| B-246 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>3</sub>                |
| B-247 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub> |
| B-248 | CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-249 | CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-250 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-251 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |
| B-252 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>3</sub>                |
| B-253 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH <sub>2</sub>               |
| B-254 | CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-255 | CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-256 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |
| B-257 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-258 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH-CH <sub>3</sub>                             |
| B-259 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               |
| B-260 | CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-261 | CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |
| B-262 | CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-263 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-264 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>                             |
| B-265 | CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               |
| B-266 | C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub> |
| B-267 | C(CH <sub>3</sub> )=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                |
| B-268 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-269 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>                             |
| B-270 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>3</sub>                             |
| B-271 | CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>               |
| B-272 | CH=CH-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| B-273 | CH <sub>2</sub> -CH=CH-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  |
| B-274 | CH=CH-CH(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>   |
| B-275 | CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                |
| B-276 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(=CH <sub>2</sub> )-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |
| B-277 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                   |
| B-278 | CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-C(=CH <sub>2</sub> )-CH <sub>3</sub>              |
| B-279 | CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                |

| Nr.   | R <sup>1</sup>  |
|-------|---|
| B-280 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$    |
| B-281 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH(CH}_3\text{)}_2$              |
| B-282 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=C(CH}_3\text{)}_2$              |
| B-283 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$ |
| B-284 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$    |
| B-285 | $\text{C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}_2$              |
| B-286 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH=CH-CH(CH}_3\text{)}_2$                      |
| B-287 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)}_2$              |
| B-288 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$ |
| B-289 | $\text{CH=CH-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$               |
| B-290 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH=CH}_2$      |
| B-291 | $\text{CH=C(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-292 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-293 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$   |
| B-294 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-295 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$           |
| B-296 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$          |
| B-297 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-298 | $\text{C(CH}_3\text{)=CH-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-299 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-300 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-301 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$           |
| B-302 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH=CH}_2$          |
| B-303 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH=CH-CH}_3$               |
| B-304 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$      |
| B-305 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-306 | $\text{C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$   |
| B-307 | $\text{CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-308 | $\text{CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-309 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_3$                   |
| B-310 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH=CH}_2$          |
| B-311 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$               |
| B-312 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$               |
| B-313 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$      |
| B-314 | $\text{CH=CH-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$           |
| B-315 | $\text{CH}_2\text{-CH=C(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$   |
| B-316 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-C(=CH-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$  |
| B-317 | $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$  |

| Nr.   | R <sup>1</sup>  |
|-------|---|
| B-318 | $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_2\text{-CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ |
| B-319 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$              |
| B-320 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$              |
| B-321 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_3$               |
| B-322 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_3$                       |
| B-323 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH-CH=CH}_2$                       |
| B-324 | $\text{C(=CH-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$              |
| B-325 | $\text{CH(CH=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$              |
| B-326 | $\text{C(CH}_2\text{-CH}_3\text{)=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$               |
| B-327 | $\text{CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$                       |
| B-328 | $\text{CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH=CH-CH}_3$                       |
| B-329 | $\text{CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$              |
| B-330 | $\text{C(=CH-CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$              |
| B-331 | $\text{C(CH=CH-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$                        |
| B-332 | $\text{C(CH}_2\text{-CH=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$               |
| B-333 | $\text{CH}=\text{C(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)}_3$                                |
| B-334 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-C(CH}_3\text{)}_3$                             |
| B-335 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH(=CH}_2\text{)-CH}_3$                |
| B-336 | $\text{C(=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                     |
| B-337 | $\text{C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                       |
| B-338 | $\text{CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                     |
| B-339 | $\text{CH(CH}_3\text{)-C(CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH}_3$                       |
| B-340 | $\text{CH(CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$                     |
| B-341 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH=C(CH}_3\text{)-CH}_3$                           |
| B-342 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$                 |
| B-343 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-C(=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$                 |
| B-344 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH-CH}_3$                           |
| B-345 | $\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{-CH(CH}_3\text{)CH=CH}_2$                           |
| B-346 | $\text{CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$             |
| B-347 | $\text{CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$             |
| B-348 | $\text{C(CH}_3\text{)(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$     |
| B-349 | $\text{CH(i-C}_3\text{H}_7\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$                  |
| B-350 | $\text{CH}=\text{C(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                |
| B-351 | $\text{CH}_2\text{-C(=CH-CH}_3\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                      |
| B-352 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH=CH}_2\text{)-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$                      |
| B-353 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-CH}_3\text{)=C(CH}_3\text{)-CH}_3$               |
| B-354 | $\text{CH}_2\text{-CH(CH}_2\text{-CH}_3\text{)-C(=CH}_2\text{)-CH}_3$             |
| B-355 | $\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)(CH=CH}_2\text{)-CH}_2\text{-CH}_3$              |



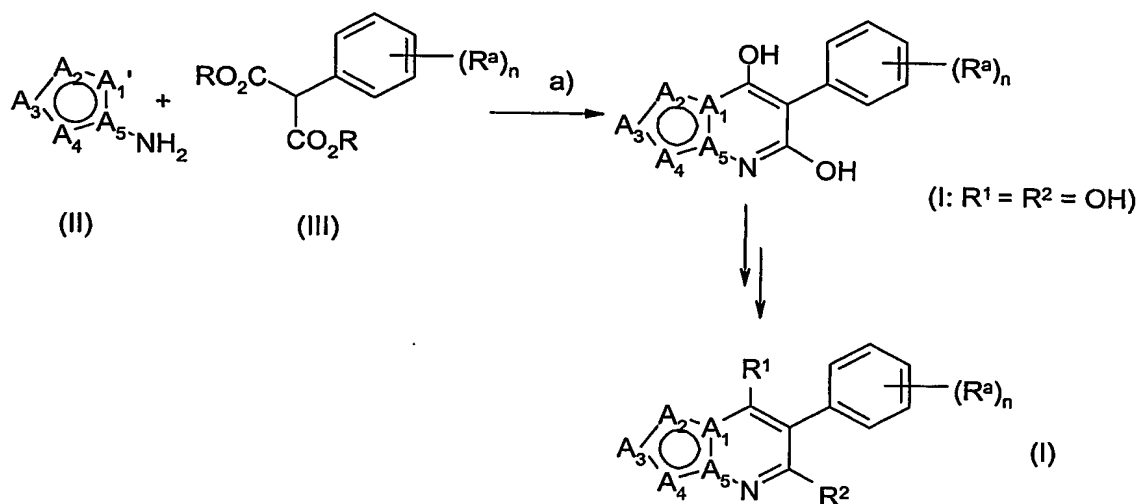
| Nr.   | R <sup>1</sup>  |
|-------|---|
| B-356 | $C(=CH_2)-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$                      |
| B-357 | $C(CH_3)=C(CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$                        |
| B-358 | $CH(CH_3)-C(=CH-CH_3)-CH_2-CH_3$                        |
| B-359 | $CH(CH_3)-CH(CH=CH_2)-CH_2-CH_3$                        |
| B-360 | $CH=C(CH_2-CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$                         |
| B-361 | $CH_2-C(=CH-CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$                        |
| B-362 | $CH_2-CH(CH=CH_2)-CH(CH_3)-CH_3$                        |
| B-363 | $CH_2-C(CH_2-CH_3)=C(CH_3)-CH_3$                        |
| B-364 | $CH_2-CH(CH_2-CH_3)-C(=CH_2)-CH_3$                      |
| B-365 | $C(=CH-CH_3)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$                        |
| B-366 | $CH(CH=CH_2)-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$                        |
| B-367 | $C(CH_2-CH_3)=CH-CH(CH_3)-CH_3$                         |
| B-368 | $CH(CH_2-CH_3)CH=C(CH_3)-CH_3$                          |
| B-369 | $CH(CH_2-CH_3)CH_2-C(=CH_2)-CH_3$                       |
| B-370 | $C(=CH-CH_3)CH(CH_3)-CH_2-CH_3$                         |
| B-371 | $CH(CH=CH_2)CH(CH_3)-CH_2-CH_3$                         |
| B-372 | $C(CH_2-CH_3)=C(CH_3)-CH_2-CH_3$                        |
| B-373 | $CH(CH_2-CH_3)-C(=CH_2)-CH_2-CH_3$                      |
| B-374 | $CH(CH_2-CH_3)-C(CH_3)=CH-CH_3$                         |
| B-375 | $CH(CH_2-CH_3)-CH(CH_3)-CH=CH_2$                        |
| B-376 | $C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-CH_2-CH_3$                       |
| B-377 | $C(CH_3)(CH_2-CH_3)-CH=CH-CH_3$                         |
| B-378 | $C(CH_3)(CH_2-CH_3)-CH_2-CH=CH_2$                       |
| B-379 | $C[=C(CH_3)-CH_3]-CH_2-CH_2-CH_3$                       |
| B-380 | $CH[C(=CH_2)-CH_3]-CH_2-CH_2-CH_3$                      |
| B-381 | $C(i-C_3H_7)=CH-CH_2-CH_3$                              |
| B-382 | $CH(i-C_3H_7)-CH=CH-CH_3$                               |
| B-383 | $CH(i-C_3H_7)-CH_2-CH=CH_2$                             |
| B-384 | $C(=CH-CH_3)-C(CH_3)_3$                                 |
| B-385 | $CH(CH=CH_2)-C(CH_3)_3$                                 |
| B-386 | $C(CH_3)(CH=CH_2)CH(CH_3)-CH_3$                         |
| B-387 | $C(CH_3)(CH_2-CH_3)C(=CH_2)-CH_3$                       |
| B-388 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-1-enyl                      |
| B-389 | [2-(=CH <sub>2</sub> )]-c-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> |
| B-390 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-2-enyl                      |
| B-391 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-3-enyl                      |
| B-392 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-4-enyl                      |
| B-393 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-5-enyl                      |

| Nr.   | R <sup>1</sup>  |
|-------|---|
| B-394 | 2-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-6-enyl                      |
| B-395 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-1-enyl                      |
| B-396 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-2-enyl                      |
| B-397 | [3-(=CH <sub>2</sub> )]-c-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> |
| B-398 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-3-enyl                      |
| B-399 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-4-enyl                      |
| B-400 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-5-enyl                      |
| B-401 | 3-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-6-enyl                      |
| B-402 | 4-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-1-enyl                      |
| B-403 | 4-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-2-enyl                      |
| B-404 | 4-CH <sub>3</sub> -Cyclohex-3-enyl                      |
| B-405 | [4-(=CH <sub>2</sub> )]-c-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> |

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können in Analogie zu an sich bekannten Methoden des Standes der Technik nach den in den folgenden Schemata dargestellten Synthesen hergestellt werden:

5

Schema 1:



10

In Schema 1 haben n, R<sup>a</sup>, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und A<sub>1</sub> bis A<sub>5</sub> die zuvor genannten Bedeutungen. In Formel II steht A<sub>1</sub>' für N, NH oder C-R<sup>3a</sup>. In Formel II sind für A<sub>5</sub> = N die Variablen A<sub>1</sub>' mit A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub> und für A<sub>5</sub> = C die Variablen A<sub>5</sub> mit A<sub>1</sub>' und A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub> oder alternativ A<sub>4</sub> mit A<sub>5</sub> und A<sub>3</sub> mit A<sub>2</sub> jeweils durch eine Doppelbindung verbunden. R steht für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

## 49

Gemäß Schema 1 wird in einem ersten Schritt ein Hetarylamin der allgemeinen Formel II mit einem geeignet substituierten 2-Phenylmalonsäuredialkylester III kondensiert.

Beispiele für geeignete Hetarylamine der allgemeinen Formel II sind 2-Aminopyrrol, 1-Aminopyrazol, 1-Amino-1,2,4-triazol, 1-Amino-1,3,4-triazol, 5-Amino-1,2,3-triazol, 4-Aminothiazol, 5-Aminothiazol, 4-Aminoisothiazol, 5-Aminoisothiazol, 4-Aminothia-2,3-diazol, 5-Aminothia-2,3-diazol, 5-Amino-1,2,3,4-tetrazol, 1-Alkyl-5-aminoimidazol, 1-Alkyl-4-aminoimidazol und 2-Aminoimidazol. So erhält man bei Einsatz von:

- 1-Aminopyrazol die Verbindungen I.a mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 10 - 1-Amino-1,2,4-triazol die Verbindungen I.b mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 1-Amino-1,3,4-triazol die Verbindungen I.c mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 2-Aminopyrrol die Verbindungen I.e mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 5-Aminoimidazol die Verbindungen I.f mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 4-Amino-1,2,3-triazol die Verbindungen I.h mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 15 - 5-Amino-1,2,3,4-tetrazol die Verbindungen I.k mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 5-Aminoisothiazol die Verbindungen I.m mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 5-Aminothiazol die Verbindungen I.n mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 5-Aminothia-2,3-diazol die Verbindungen I.o mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 4-Aminoisothiazol die Verbindungen I.p mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 20 - 4-Aminothiazol die Verbindungen I.q mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 4-Aminothia-2,3-diazol die Verbindungen I.r mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 2-Aminothiophen die Verbindungen I.s mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 3-Aminothiophen die Verbindungen I.t mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 1-Alkyl-5-aminoimidazol die Verbindungen I.u mit  $R^1 = R^2 = OH$ ,
- 25 - 1-Alkyl-4-aminoimidazol die Verbindungen I.v mit  $R^1 = R^2 = OH$ .

Die Kondensationsreaktion erfolgt in der Regel in Gegenwart einer Brönstedt- oder Lewissäure als saurem Katalysator oder in Gegenwart eines basischen Katalysators.

Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind Zinkchlorid, Phosphorsäure, Salzsäure, Essigsäure, sowie Mischungen aus Salzsäure und Zinkchlorid. Beispiele für basische Katalysatoren sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tri-n-butylamin, Pyridinbasen wie Pyridin und Chinolin, und Amidinbasen wie DBN oder DBU.

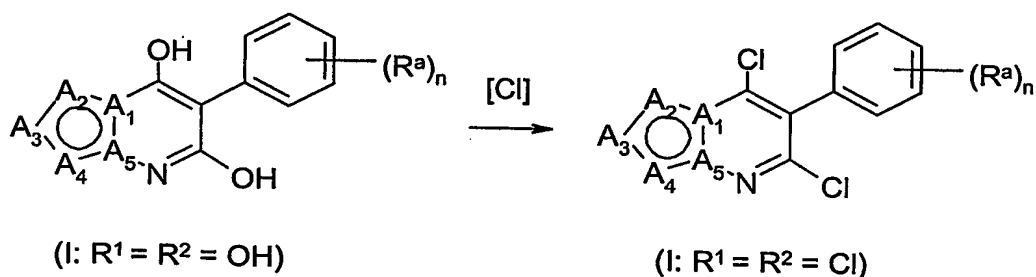
Sauer katalysierte Kondensationsreaktionen dieses Typs sind aus der Literatur prinzipiell bekannt, z.B. aus G. Saint-Ruf et al., J. Heterocycl. Chem. 1981, 18, S. 1565-1570; I. Adachi et al., Chem. and Pharm. Bull. 1987, 35, S. 3235-3252; B. M. Lynch et al., Can. J. Chem. 1988, 66, S. 420-428; Y. Blache et al., Heterocycles, 1994, 38, S. 1527-1532; V.D. Piaz et al., Heterocycles 1985, 23, S. 2639-2644; A. Elbannany et al., Pharmazie 1988, 43, S. 128-129; D. Brugier et al., Tetrahedron 2000, S. 56, 2985-2993; K. C. Joshi et al., J. Heterocycl. Chem. 1979, 16, S. 1141-1145. Die dort be-

schriebenen Methoden können in analoger Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I  $\{R^1 = R^2 = OH\}$  genutzt werden.

- 5 Basisch katalysierte Kondensationsreaktionen dieses Typs sind aus der Literatur prinzipiell bekannt, z.B. aus EP-A 770615. Die dort angegebene Methode kann in analoger Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen I  $\{R^1 = R^2 = OH\}$  genutzt werden.

- 10 Bei der in Schema 1 gezeigten Kondensation erhält man Azoloverbindungen der allgemeinen Formel I, worin  $R^1$  und  $R^2$  gleichzeitig für OH stehen. Derartige Azoloverbindungen I  $\{R^1 = R^2 = OH\}$  sind als Zwischenprodukte für die Herstellung anderer Azoloverbindungen I von besonderem Interesse. Die OH-Gruppen in diesen Verbindungen können in einem oder mehreren Schritten in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden. In der Regel wird man hierzu zunächst die OH Gruppen in Halogenatome, 15 insbesondere in Chloratome überführen (siehe Schema 1a).

Schema 1a:



- 20 Diese Umwandlung gelingt beispielsweise durch Umsetzung von I  $\{R^1 = R^2 = OH\}$  mit einem geeigneten Halogenierungsmittel (in Schema 1a für ein Chlorierungsmittel  $[Cl]$  gezeigt). Als Halogenierungsmittel eignen sich beispielsweise Phosphortribromid, Phosphoroxytribromid, und insbesondere Chlorierungsmittel wie  $POCl_3$ ,  $PCl_3/Cl_2$  oder  $PCl_5$ , und Mischungen dieser Reagenzien. Die Reaktion kann in überschüssigem Halogenierungsmittel ( $POCl_3$ ) oder einem inerten Lösungsmittel, wie beispielsweise Acetonitril oder 1,2-Dichlorethan durchgeführt werden. Für die Chlorierung ist die Umsetzung von I  $\{R^1 = R^2 = OH\}$  in  $POCl_3$  bevorzugt.

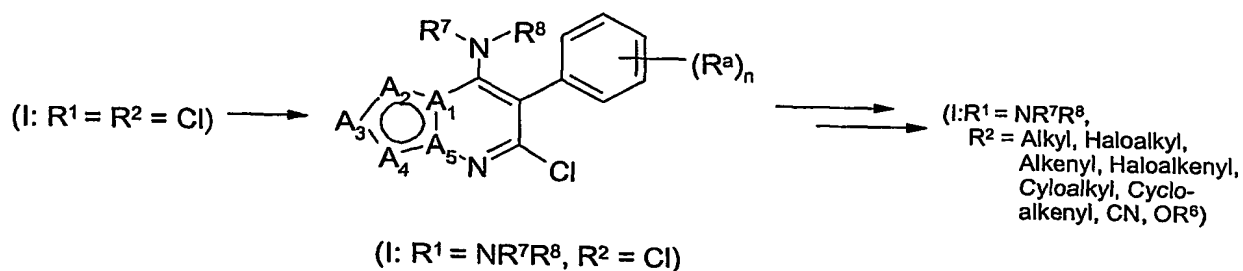
- 30 Diese Umsetzung erfolgt üblicherweise zwischen 10 und 180°C. Aus praktischen Gründen entspricht gewöhnlich die Reaktionstemperatur der Siedetemperatur des eingesetzten Chlorierungsmittels ( $POCl_3$ ) oder des Lösungsmittels. Das Verfahren wird vorteilhaft unter Zusatz von N,N-Dimethylformamid oder von Stickstoffbasen, wie beispielsweise N,N-Dimethylanilin in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen durch-

geführt.

Die hierbei erhaltenen Dihalogenverbindungen I, z.B. die Dichlorverbindungen I ( $R^1 = R^2 = Cl$ ), können dann in Analogie zu den im eingangs zitierten Stand der Technik in andere Verbindungen I umgewandelt werden. Azoloverbindungen der allgemeinen Formel I worin  $R^1$  und  $R^2$  gleichzeitig für Halogen stehen, sind daher als Zwischenprodukte für die Herstellung anderer Azoloverbindungen I von besonderem Interesse. Einen Überblick über derartige Umwandlungen geben die Schemata 1b und 1c.

10 So kann man beispielsweise, wie in Schema 1b gezeigt, die Dichlorverbindungen I  $\{R^1 = R^2 = Cl\}$  mit einem Amin  $HNR^7R^8$  umsetzen, wobei man eine Verbindung I erhält, worin  $R^1$  für  $NR^7R^8$  steht und  $R^2$  Chlor bedeutet.

**Schema 1b:**



Die im ersten Schritt von Schema 1b dargestellte Methode ist im Prinzip für die Herstellung von 5-Chlor-7-amino-6-aryl-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidinen aus der US 5,593,996 und der WO 98/46607 bekannt und kann in analoger Weise zur Herstellung von Verbindungen I {R<sup>1</sup> = NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, R<sup>2</sup> = Cl} angewendet werden.

Die Umsetzung der Dichlorverbindungen I  $\{R^1 = R^2 = Cl\}$  mit einem Amin  $HNR^7R^8$  erfolgt üblicherweise bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 10 bis 120°C in einem inerten Lösungsmittel gegebenenfalls in Gegenwart einer Hilfsbase. Diese Methode ist prinzipiell bekannt z.B. aus J. Chem. Res. S (7), S. 286-287 (1995) und Liebigs Ann. Chem., S. 1703-1705 (1995) sowie aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt und kann in analoger Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen angewendet werden.

30

Als Lösungsmittel kommen protische Lösungsmittel, wie Alkohole, beispielsweise Ethanol, sowie aprotische Lösungsmittel, beispielsweise aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoff und Ether, z.B. Toluol, o-, m- und p-Xylol, Diethylether, Diisopropylether, tert.-Butylmethylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, Dichlor-

## 52

methan, insbesondere tert. Butylmethylether und Tetrahydrofuran sowie Mischungen der vorgenannten Lösungsmittel, in Betracht. Geeignete Hilfsbase sind beispielsweise die im folgenden genannten: Alkalimetallcarbonate und -Hydrogencarbonate wie  $\text{NaHCO}_3$ , und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Alkalimetallhydrogenphosphate wie  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , Alkalimetallborate wie  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , tertiäre Amine und Pyridinverbindungen, Diethylanilin und Ethyldiisopropylamin. Als Hilfsbase kommt auch ein Überschuss des Amins  $\text{HNR}^7\text{R}^8$  in Betracht.

Üblicherweise werden die Komponenten in etwa stöchiometrischem Verhältnis eingesetzt. Es kann jedoch vorteilhaft sein, das Amin  $\text{HNR}^7\text{R}^8$  im Überschuss einzusetzen.

Die Amine  $\text{HNR}^7\text{R}^8$  sind käuflich oder literaturbekannt oder können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

In den auf diesem Wege erhaltene Verbindung I ( $\text{R}^1 = \text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ) kann das Chloratom in an sich bekannter Weise in andere Substituenten  $\text{R}^2$  umgewandelt werden.

Verbindungen der Formel I, worin  $\text{R}^2$  für  $\text{OR}^6$  steht, werden aus den entsprechenden Chlorverbindungen der Formel I ( $\text{R}^1 = \text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ) durch Umsetzung mit Alkalimetallhydroxiden ( $\text{OR}^6 = \text{OH}$ ), Alkali- oder Erdalkalimetallalkoholaten ( $\text{OR}^6 = \text{O-Alkyl}$ ,  $\text{O-Haloalkyl}$ ) erhalten [vgl.: Heterocycles, Bd. 32, S. 1327-1340 (1991); J. Heterocycl. Chem. Bd. 19, S. 1565-1567 (1982); Geterotsikl. Soedin, S. 400-402 (1991)]. Veresterung von Verbindungen mit  $\text{R}^2 = \text{OH}$  nach an sich bekannten Methoden liefert Verbindungen I, worin  $\text{R}^2$  für  $\text{O-C(O)R}^9$  steht. Verbindungen mit  $\text{R}^2 = \text{OH}$  können nach an sich bekannten Methoden der Veretherung in die entsprechenden Verbindungen I überführt werden, worin  $\text{R}^2$  für  $\text{O-Alkyl}$ ,  $\text{O-Haloalkyl}$  oder  $\text{O-Alkenyl}$  steht.

Verbindungen der Formel I, in der  $\text{R}^2$  für Cyano steht, können aus den entsprechenden Chlorverbindungen der Formel I ( $\text{R}^1 = \text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ) durch Umsetzung mit Alkali-, Erdalkalimetall- oder Übergangsmetallcyaniden, wie  $\text{NaCN}$ ,  $\text{KCN}$  oder  $\text{Zn(CN)}_2$ , erhalten werden [vgl.: Heterocycles, Bd. 39, S. 345-356 (1994); Collect. Czech. Chem. Commun. Bd. 60, S. 1386-1389 (1995); Acta Chim. Scand., Bd. 50, S. 58-63 (1996)].

Die Umwandlung von Chlorverbindungen der Formel I ( $\text{R}^1 = \text{NR}^7\text{R}^8$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ) in Verbindungen der Formel I, worin  $\text{R}^2$  für  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Haloalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Haloalkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkenyl}$  steht gelingt in an sich bekannter Weise durch Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen  $\text{R}^{2a}\text{-Met}$ , worin  $\text{R}^{2a}$  für  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Haloalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ ,  $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkenyl}$  steht und Met Lithium, Magnesium oder Zink bedeutet. Die Umsetzung wird vorzugsweise in Gegenwart katalytischer oder insbesondere wenigstens äquimolarer Mengen an Übergangsmetallsalzen und/oder -verbindungen, insbesondere in Gegenwart von Cu-Salzen wie  $\text{Cu(I)}$ halogenide und speziell  $\text{Cu(I)}$ iodid durchge-

führt. In der Regel erfolgt die Umsetzung in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem der vorgenannten Ether, insbesondere Tetrahydrofuran, einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff wie Hexan, Cyclohexan und dergleichen, einem aromatischen Kohlenwasserstoff wie Toluol oder in einer Mischung dieser Lösungsmittel. Die hierfür erforderlichen Temperaturen liegen im Bereich von -100 bis +100°C und speziell im Bereich von -80°C bis +40°C.

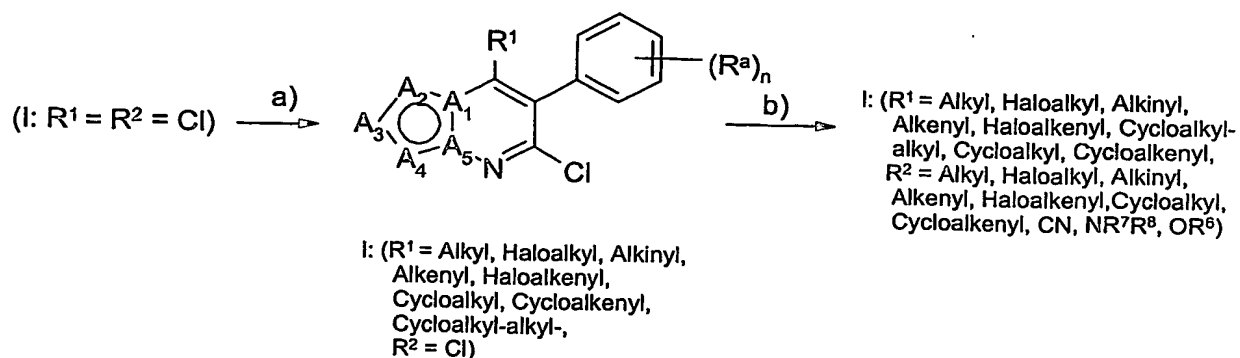
Verbindungen der allgemeinen Formel I, worin  $R^1$  für  $NR^7R^8$  und  $R^2$  für Methyl stehen, können außerdem aus den Chlorverbindungen der Formel I  $\{R^1 = NR^7R^8, R^2 = Cl\}$  hergestellt werden, indem man diese mit einem Dialkylmalonat in Gegenwart einer Base oder mit dem Alkalimetallsalz eines Dialkylmalonats umsetzt und anschließend eine saure Hydrolyse durchführt. Das Verfahren ist grundsätzlich aus der US 5,994,360 bekannt und kann in analoger Weise für die Herstellung von Verbindungen I, worin  $R^1$  für  $NR^7R^8$  und  $R^2$  für Methyl stehen, angewendet werden.

Durch entsprechende Abwandlung der in Schema 1b gezeigten Synthese kann man auch in einem ersten Schritt anstelle der Gruppe  $NR^7R^8$  eine Nitrilgruppe, eine Gruppe  $OR^{6'}$   $\{R^{6'} = \text{Alkyl}\}$  oder eine Gruppe  $S-R^{6''}$   $\{R^{6''} = H \text{ oder Alkyl}\}$  nach den hier angegebenen Methoden als Substituent  $R^1$  einführen.

Die Herstellung von Verbindungen der Formel I, worin  $R^1$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl, worin ein Kohlenstoffatom der  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylkette durch ein Siliciumatom ersetzt sein kann,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl- $C_1$ - $C_4$ -alkyl oder gegebenenfalls substituiertes  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl steht, gelingt nach der in Schema 1c dargestellten Methode, in dem man die Dichlorverbindung I  $\{R^1 = R^2 = Cl\}$  in der oben beschriebenen Weise mit metallorganischen Verbindungen  $R^{2a}$ -Met umsetzt, worin  $R^{2a}$  die für  $R^1$  angegebenen Bedeutungen aufweist und Met für Lithium, Magnesium oder Zink stehen.

30

Schema 1c:

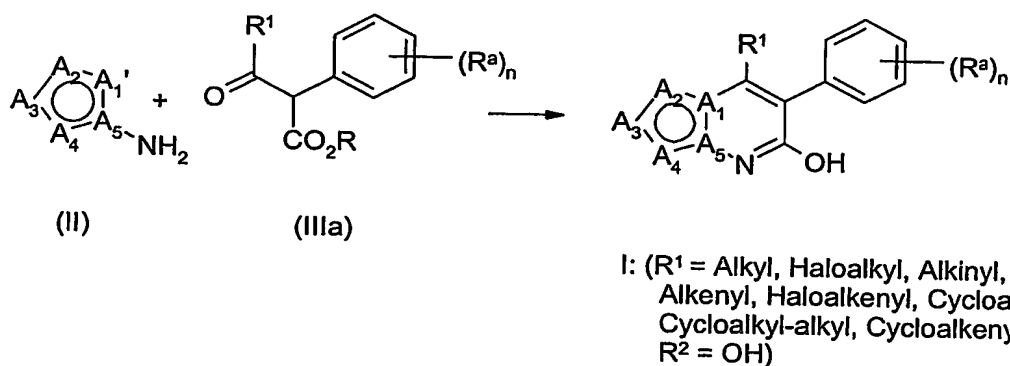


Die in Schritt a) dargestellte Umsetzung kann in Analogie zu der in WO 99/41255 beschriebenen Methode erfolgen. In den dabei erhaltenen Verbindungen kann das Chloratom (Substituent  $R^2$ ) dann nach den für Schema 1b angegebenen Methoden in andere Substituenten  $R^2$  umgewandelt werden.

Verbindungen der Formel I, worin  $R^1$  für  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ , worin ein Kohlenstoffatom der  $\text{C}_1\text{-C}_{10}\text{-Alkylkette}$  durch ein Siliciumatom ersetzt sein kann,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Haloalkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_{10}\text{-Alkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Haloalkenyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$ , gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl}$ , gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_3\text{-C}_8\text{-Cycloalkyl-C}_1\text{-C}_4\text{-alkyl}$  oder gegebenenfalls substituiertes  $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkenyl}$  steht, lassen sich analog zu der in Schema 1 Schritt a) beschriebenen Synthese auch durch entsprechende Abwandlung der Ausgangsmaterialien der Formel III herstellen. Diese Verfahren sind in den Schemata 1d und 1e dargestellt.

Anstatt des Phenylmalonesters der Formel III werden gemäß Schema 1d Phenyl- $\beta$ -ketoester der Formel IIIa eingesetzt, worin  $R^1$  die vorgenannten Bedeutungen hat und R  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ , insbesondere Methyl oder Ethyl bedeutet.

Schema 1d:





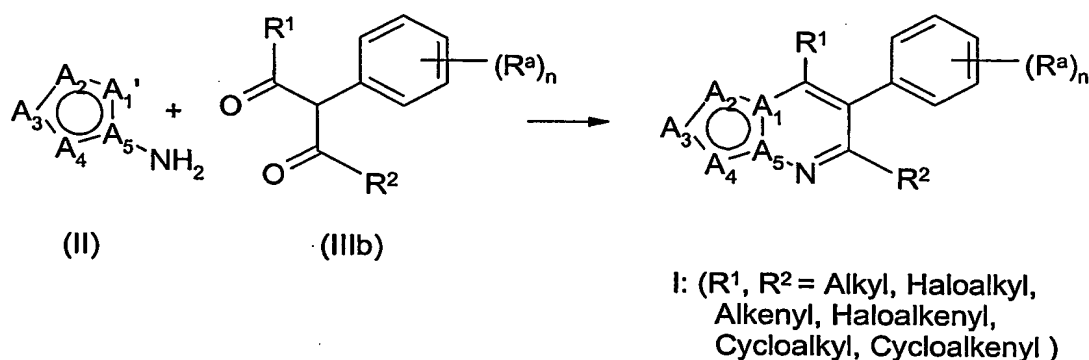
In den dabei erhaltenen Verbindungen I kann die Hydroxygruppe (Substituent  $R^2$ ) dann nach den für die Schemata 1a, 1b und 1c angegebenen Methoden in andere Substituenten  $R^2$  umgewandelt werden.

5

Gemäß Schema 1e werden anstatt des Phenylmalonesters der Formel III 2-Phenyl- $\beta$ -diketone der Formel IIIb eingesetzt. Hierin haben  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander die folgenden Bedeutungen:  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl.

10

Schema 1e:



15

Die zur Herstellung der Verbindungen I eingesetzten Phenylmalonester der Formel III sind aus dem eingangs zitierten Stand der Technik bekannt oder können in an sich bekannter Weise durch Pd-katalysierte Kupplung von 2-Brommalonestern mit geeignet substituierten Phenylboronsäuren oder -boronsäurederivaten im Sinne einer Suzuki-Kupplung hergestellt werden (Übersicht siehe A. Suzuki et al. in Chem. Rev. 1995, 95, S. 2457-2483). In analoger Weise sind auch substituierte 2-Phenyl-3-oxocarbon-säureester IIIa und substituierte  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diketone IIIb herstellbar.  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -diketone IIIb sind zudem aus der WO 02/74753 bekannt.

20

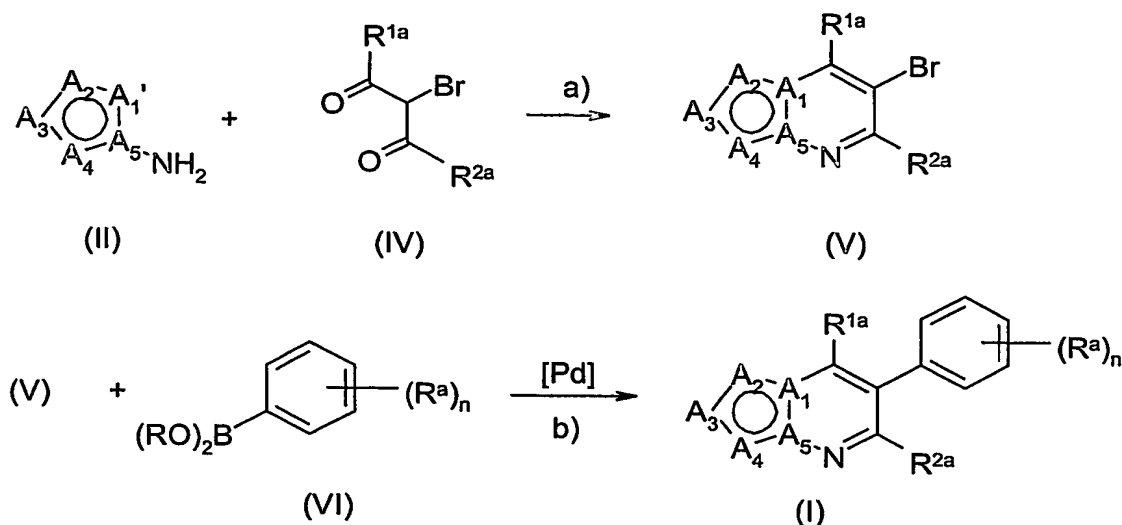
Hetarylamine der Formel II sind teilweise käuflich oder aus der Literatur bekannt, z.B. aus J. Het. Chem. 1970, 7, S.1159; J.Org.Chem. 1985, 50, S.5520; Synthesis 1989, 4, S.269; Tetrahedron Lett. 1995, 36, S.9261, oder können durch Reduktion der entsprechenden Nitroheteroaromaten in an sich bekannter Weise hergestellt werden.

25

Ein weiterer Zugang zu den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I ist in Schema 2 dargestellt. Hierzu wird in Analogie zu der in Schema 1, Schritt a) bzw. zu der in Schema 1e dargestellten Methode ein 2-Brom-1,3-diketon der Formel IV mit einem Hetarylamin der Formel II umgesetzt.

30

Schema 2:



- In Schema 2 haben n, R<sup>a</sup> und A<sub>1</sub> bis A<sub>5</sub> die zuvor genannten Bedeutungen. In Formel II steht A<sub>1</sub>' für N, NH oder CH. In Formel II sind für A<sub>5</sub> = N die Variablen A<sub>1</sub>' mit A<sub>2</sub> und A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub> und für A<sub>5</sub> = C die Variablen A<sub>5</sub> mit A<sub>1</sub>' und A<sub>3</sub> mit A<sub>4</sub> oder alternativ A<sub>4</sub> mit A<sub>5</sub> und A<sub>3</sub> mit A<sub>2</sub> jeweils durch eine Doppelbindung verbunden. R<sup>1a</sup> und R<sup>2a</sup> in Formel IV stehen unabhängig voneinander für : C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl. In Formel VI steht (RO)<sub>2</sub>B für einen von Borsäure abgeleiteten Rest, z.B. für (HO)<sub>2</sub>B, (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-O)<sub>2</sub>B oder für einen von Borsäureanhydrid abgeleiteten Rest. [Pd] steht hierbei für einen Palladium(0)komplex, der vorzugsweise 4 Trialkylphosphin- oder Triarylphosphin-Liganden aufweist.

- Die Umsetzung von II mit IV erfolgt üblicherweise unter den für Schema 1 angegebenen basischen Kondensationsbedingungen. Basisch katalysierte Kondensationsreaktionen dieses Typs sind aus der Literatur prinzipiell bekannt, z.B. aus EP-A 770615. Die dort angegebene Methode kann in analoger Weise zur Herstellung der Verbindungen V genutzt werden. Die Umsetzung von II mit IV kann auch in Gegenwart einer Brönstedt- oder Lewisäure als saurem Katalysator erfolgen. Beispiele für geeignete saure Katalysatoren sind die im Zusammenhang mit Schema 1, Schritt a) genannten sauren Katalysatoren. Die dort beschriebenen Methoden können in analoger Weise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen V genutzt werden (siehe auch die dort zitierte Literatur).

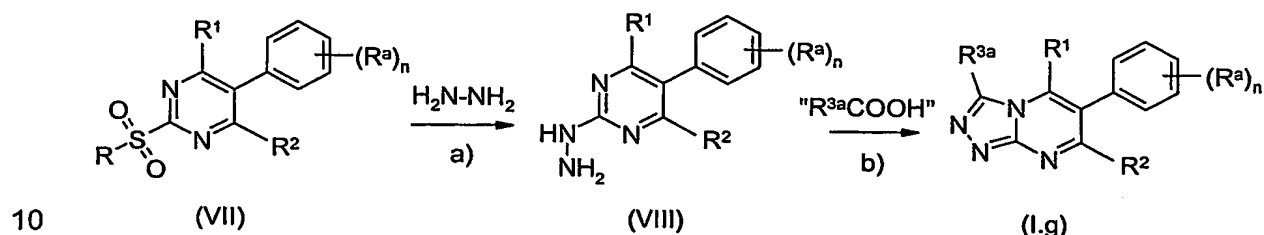
- Die bei der Kondensation erhaltenen Verbindungen V werden dann mit einer Phenylborsäureverbindung VI unter den Bedingungen einer Suzuki-Reaktion (s.o.) umgesetzt. Die hierfür erforderlichen Reaktionsbedingungen sind aus der Literatur bekannt, z.B.

## 57

aus A. Suzuki et al. in Chem. Rev. 1995, 95, S. 2457-2483 sowie, J. Org. Chem. 1984, 49, S. 5237 und J. Org. Chem. 2001, 66(21) S. 7124-7128.

- 5 Verbindungen der allgemeinen Formel I.g, worin  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Halogen,  $NR^7R^8$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl bedeuten, können auch gemäß der in Schema 3 dargestellten Synthese hergestellt werden:

Schema 3:



- 15 In Schema 3 haben n,  $R^a$  die zuvor genannten Bedeutungen. R steht für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Haloalkyl, insbesondere für Methyl und  $R^1$  und  $R^2$  bedeuten unabhängig voneinander für Halogen,  $NR^7R^8$ ,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Haloalkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl oder  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl. Vorzugsweise steht  $R^1$  in Schema 3 für  $NR^7R^8$ , worin  $R^7$ ,  $R^8$  die zuvor genannten Bedeutungen aufweisen.  $R^2$  steht vorzugsweise für Halogen und insbesondere für Chlor.

- 20 In Schritt a) von Schema 3 wird die Pyrimidinverbindung VII in an sich bekannter Weise mit Hydrazin oder Hydrazinhydrat umgesetzt, wobei man die Verbindung der Formel VIII erhält. Derartige Umsetzungen sind aus der Literatur prinzipiell bekannt, z.B. von D.T Hurst et al, Heterocycles 1977, 6, S. 1999-2004 und können in analoger Weise zur Herstellung der Verbindungen VIII angewendet werden.

- 25 In Schritt b) wird dann das 2-Hydrazinopyrimidin IX mit einer Carbonsäure  $R^{3a}$ -COOH, insbesondere mit Ameisensäure oder einem Ameisensäureequivalent, z.B. einem Ameisensäureorthoester wie Triethylorthoformat, Bis(dimethylamino)methoxymethan, Dimethylamino(bismethoxy)methan und dergleichen cyclisiert. Die Cyclisierung kann in einer Stufe erfolgen, wie in Heterocycles 1986, 24, S. 1899-1909; J. Chem. Res. 1995, 11, S. 434f.; J. Heterocycl. Chem. 1998, 35, S. 325-327, Pharmazie 2000, 55, S. 356-358, J. Heterocycl. Chem. 1990, 27, S. 1559-1563, Org. Prep.. Proced. Int. 1991, 23, S. 413-418, Liebigs Ann. Chem. 1984, S. 1653-1661, Heterocycles, 1984, 22, S. 1821 oder Chem. Ber. 1970, 103, S. 1960 beschrieben. Die Umsetzung kann aber auch in zwei Stufen durchgeführt werden, wobei man in einer ersten Stufe die Verbindung VIII
- 30 mit Triethylorthoformat, Bis(dimethylamino)methoxymethan oder Dimethylami-
- 35

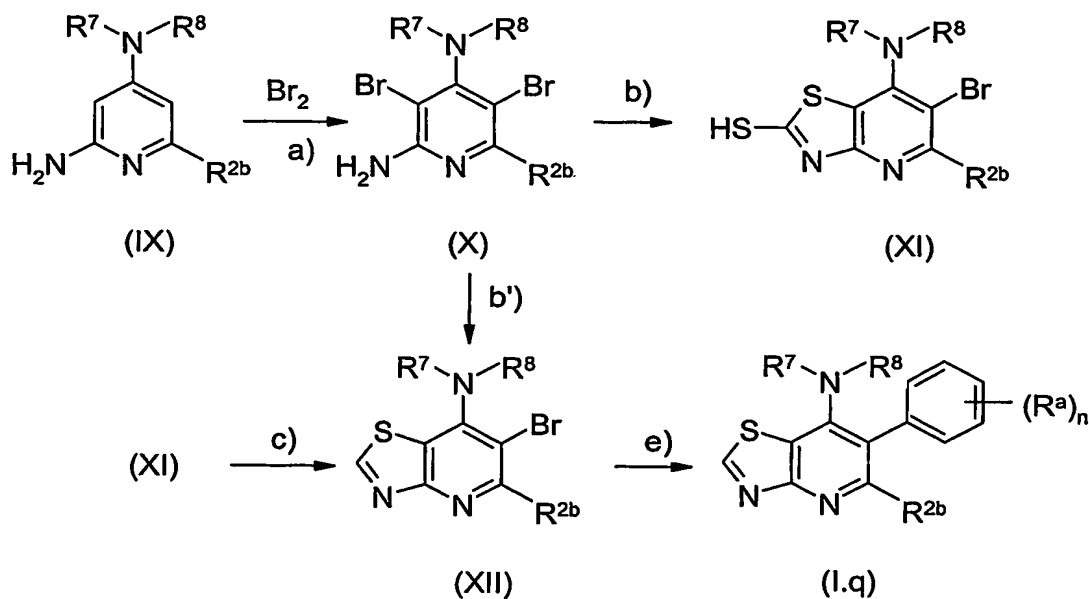
no(bismethoxy)methan bei erhöhter Temperatur in einem aprotischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Ether wie Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid umgesetzt und anschließend die dabei erhaltene Zwischenstufe unter Säurekatalyse cyclisiert, wobei man die Verbindung I erhält. Methoden hierzu sind bekannt, z.B. aus Z. Chem. 1990, 20, 320f, Croat. Chem. Acta, 1976, 48, S161-167, Liebigs Ann. Chem. 1980, S. 1448-1453, J. Chem. Soc. Perkin. Trans. 1984, S. 993-998, J. Heterocycl. Chem. 1996, 33, S. 1073-1077 und können in analoger Weise auf die Herstellung der Verbindungen I angewendet werden.

- 10 Verbindungen der allgemeinen Formel VIIa sind aus der WO 02/74753 grundsätzlich bekannt oder können nach den dort angegebenen Methoden hergestellt werden.

Verbindungen der allgemeinen Formel I,q, worin  $R^1$  für  $NR^7R^8$ , und  $R^2$  für  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl stehen, können auch gemäß der in Schema 4 dargestellten Synthese hergestellt werden:

- 15

Schema 4:



- 20 In Schema 4 haben  $n$ ,  $R^a$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  die zuvor genannten Bedeutungen.  $R^{2b}$  steht für  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_4$ -Haloalkyl oder  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl insbesondere für Methyl.

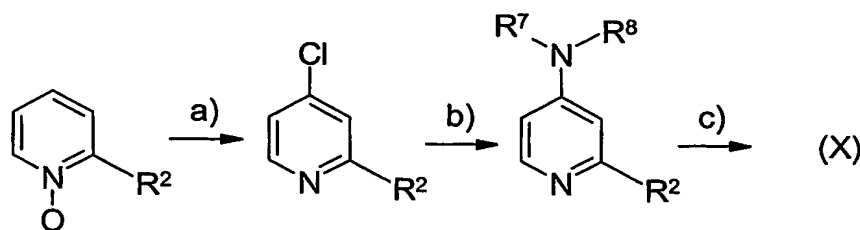
- In Schritt a) wird eine Pyridinverbindung der allgemeinen Formel IX bromiert, vorzugsweise unter sauren Reaktionsbedingungen, beispielsweise in Essigsäure nach der in J. Org. Chem. 1983, 48, S. 1064 angegebenen Methode. Hierbei erhält man ein 3,5-Dibrompyridin der allgemeinen Formel X.
- 25

Das 3,5-Dibrompyridin X wird dann in einem zweiten Schritt b) durch Umsetzung von X mit Ethylxanthogenat, z.B.  $\text{KSC(S)OC}_2\text{H}_5$ , zum 6-Mercaptothiazolo[4,5-b]pyridin der Formel XII cyclisiert, z.B. nach der in Synthetic Commun. 1996, 26, S. 3783 beschriebenen Methode. Mercaptothiazolo[4,5-b]pyridin XI wird anschließend in Schritt c) zum Thiazolo[4,5-b]pyridin XII reduziert, beispielsweise mit Raney-Nickel nach der von Metzger et al. in Bull. Soc. Chim. France, 1956, S. 1701 beschriebenen Methode. Alternativ kann man auch das 3,5-Dibrompyridin X direkt zum Thiazolo[4,5-b]pyridin XII cyclisieren (Schritt b'), z.B. nach der von N. Suzuki in Chem. Pharm. Bull, 1979, 27(1) S. 1-11 beschriebenen Methode.

Das so erhaltene Thiazolo[4,5-b]pyridin XII wird dann mit einer Phenylboronsäureverbindung der Formel VI unter den Bedingungen einer Suzuki-Reaktion nach der in Schema 2 (s.o.) beschriebenen Methode umgesetzt, wobei man das 3-(substituiertes)-Phenylthiazolo[4,5-b]pyridin I.q erhält.

Die Herstellung der Pyridinverbindung gelingt nach Standardverfahren der organischen Chemie, beispielsweise nach der in Schema 5 dargestellten Synthese

Schema 5:



a): Umsetzung mit  $\text{POCl}_3$  nach der in WO 96/39407 beschriebenen Methode;

b): Umsetzung mit  $\text{HNR}^7\text{R}^8$  nach der in J. Org. Chem. 1984, 49, S.5237 beschriebenen Methode;

c): Umsetzung mit  $\text{NaNH}_2$  nach der in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1990, S. 2409 beschriebenen Methode.

Die Verbindungen I eignen sich als Fungizide. Sie zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der *Ascomyceten*, *Deuteromyceten*, *Oomyceten* und *Basidiomyceten*. Sie sind zum Teil systemisch wirksam und können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Ba-

nanen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemüsepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an den Samen dieser Pflanzen.

- 5 Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:
- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
  - *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
  - *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide,
  - *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
  - 10 • *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen,
  - *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
  - *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
  - *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
  - *Plasmopara viticola* an Reben,
  - 15 • *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln,
  - *Pseudocercospora herpotrichoides* an Weizen und Gerste,
  - *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
  - *Puccinia*-Arten an Getreide,
  - *Pyricularia oryzae* an Reis,
  - 20 • *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen,
  - *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
  - *Uncinula necator* an Reben,
  - *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
  - *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

25

Die Verbindungen I eignen sich außerdem zur Bekämpfung von Schadpilzen wie *Pae-cilomyces variotii* im Materialschutz (z.B. Holz, Papier, Dispersionen für den Anstrich, Fasern bzw. Gewebe) und im Vorratsschutz.

- 30 Die Verbindungen I werden angewendet, indem man die Pilze oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, Saatgüter, Materialien oder den Erdboden mit einer fungizid wirksamen Menge der Wirkstoffe behandelt. Die Anwendung kann sowohl vor als auch nach der Infektion der Materialien, Pflanzen oder Samen durch die Pilze erfolgen.

- 35 Die fungiziden Mittel enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gew.-% Wirkstoff.

Die Aufwandmengen liegen bei der Anwendung im Pflanzenschutz je nach Art des gewünschten Effektes zwischen 0,01 und 2,0 kg Wirkstoff pro ha.

40

## 61

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Wirkstoffmengen von 0,001 bis 1 g, vorzugsweise 0,01 bis 0,5 g je Kilogramm Saatgut benötigt.

5 Bei der Anwendung im Material- bzw. Vorratsschutz richtet sich die Aufwandmenge an Wirkstoff nach der Art des Einsatzgebietes und des gewünschten Effekts. Übliche Aufwandmengen sind im Materialschutz beispielsweise 0,001 g bis 2 kg, vorzugsweise 0,005 g bis 1 kg Wirkstoff pro Kubikmeter behandelten Materials.

10 Die Verbindungen I können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.

15 Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiernmitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lö-

20 sungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate

25 und Arylsulfonate) und Dispergiernmittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate und Fettsäuren sowie deren Alkali- und Erdalkalisalze, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäure mit

30 Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykoether, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoetheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

- Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfractionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.
- 10    Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.
- 15    Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere
- 20    feste Trägerstoffe.
- Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% des Wirkstoffs. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum)
- 25    eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind:

- 30    I.    5 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 95 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 5 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 35    II.    30 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit einer Mischung aus 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde, innig vermischt. Man erhält auf diese Weise eine Aufbereitung des Wirkstoffs mit guter Haftfähigkeit (Wirkstoffgehalt 23 Gew.-%).
- 40    III.    10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 90 Gew.-Teilen Xylol, 6 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 2 Gew.-



Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 2 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 9 Gew.-%).

- 5 IV. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 60 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht (Wirkstoffgehalt 16 Gew.-%).
- 10 V. 80 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen (Wirkstoffgehalt 80 Gew.-%).
- 15 VI. Man vermischt 90 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung mit 10 Gew.-Teilen N-Methyl- $\alpha$ -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist (Wirkstoffgehalt 90 Gew.-%).
- 20 VII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenol und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 25 VIII. 20 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Verbindung werden mit 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin- $\alpha$ -sulfonsäure, 17 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und 60 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20000 Gew.-Teilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew.-% des Wirkstoffs enthält.
- 30
- 35

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Ver-

40

wendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

5 Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netz-  
baren Pulvern (Sitzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet wer-  
den. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Sub-  
stanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-,  
Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber  
10 auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und even-  
tuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Ver-  
dünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in  
größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und  
15 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV)  
verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-%  
Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.  
20

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Herbizide, Fungizide, andere  
Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor  
der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungs-  
gemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.  
25

Die erfindungsgemäßen Mittel können in der Anwendungsform als Fungizide auch zu-  
sammen mit anderen Wirkstoffen vorliegen, der z.B. mit Herbiziden, Insektiziden,  
Wachstumsregulatoren, Fungiziden oder auch mit Düngemitteln. Beim Vermischen der  
Verbindungen I bzw. der sie enthaltenden Mittel in der Anwendungsform als Fungizide  
30 mit anderen Fungiziden erhält man in vielen Fällen eine Vergrößerung des fungiziden  
Wirkungsspektrums.

Die folgende Liste von Fungiziden, mit denen die erfindungsgemäßen Verbindungen  
gemeinsam angewendet werden können, soll die Kombinationsmöglichkeiten erläutern,  
35 nicht aber einschränken:

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin,  
Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph,
- 40 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,

## 65

- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenox, Pyroquilon, Quinoxifen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Kupferfungizide wie Bordeaux Brühe, Kupferacetat, Kupferoxychlorid, basisches Kupfersulfat,
- Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- Schwefel,
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid,
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid,
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

## Synthesebeispiele

Die in den nachstehenden Synthesebeispielen wiedergegebenen Vorschriften wurden unter entsprechender Abwandlung der Ausgangsverbindungen zur Gewinnung weiterer Verbindungen I benutzt. Die so erhaltenen Verbindungen sind in den anschließenden Tabellen mit physikalischen Angaben aufgeführt.

Beispiel 1: 7-Phenyl-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazin

1.1 7-Brom-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazin

Zu einer Lösung von 28,6 g (0,2 mol) 6-Methylheptan-2,4-dion in 120 ml Tetrachlormethan und 120 ml Wasser tropfte man bei 0 °C eine Lösung von 32 g (0,2 mol) Brom in 100 ml Tetrachlormethan. Nach beendeter Zugabe rührte man das Reaktionsgemisch noch 45 Minuten bei 0 °C nach. Man trennte die organische Phase ab, trocknete über wasserfreiem Magnesiumsulfat, filtrierte das Trockenmittel ab und engte die Mischung im Vakuum bis zur Trockne ein, wobei man 44 g des bromierten Dions erhielt. Das erhaltene rohe Zwischenprodukt löste man in 400 ml Eisessig, gab 16,8 g (0,2 mol) 1,2,4-Triazol-4-ylamin zu und erhitzte das Reaktionsgemisch 1,5 Stunden am Rückfluss. Man entfernte das organische Lösungsmittel und gab tert.-Butyl-methylether, Wasser und 1 N Natronlauge zu. Nach Phasentrennung trocknete man die organische Phase, filtrierte das Trockenmittel ab und engte die Mischung im Vakuum bis zur Trockne ein, wobei man ein dunkles Öl erhielt. Das erhaltene Öl reinigte man durch Chromatographie an Kieselgel (Eluierungsmittel: Cyclohexan + Essigsäureethylester 2:1 v/v), wobei man 6,6 g 7-Brom-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazin als viskoses Öl erhielt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 1,0 (d, 6H), 2,5 (m, 1H), 2,7 (s, 3H), 3,2 (d, 2H), 9,0 (s, 1H).

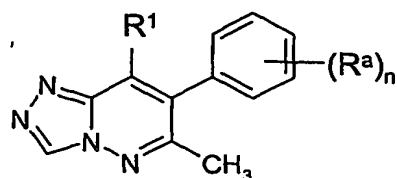
#### 1.2 7-Phenyl-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazin

Man erhitzte ein Gemisch aus 0,5 mmol 7-Brom-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[4,3-b]pyridazin aus Beispiel 1.1, 0,75 mmol Phenylboronsäure, 1,5 mmol Natriumhydrogencarbonat und 0,03 mmol Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 ml Tetrahydrofuran und 2 ml Wasser 24 Stunden am Rückfluss. Danach ließ man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und filtrierte über Celite. Das Filtrat engte man im Vakuum bis zur Trockne ein und reinigte den so erhaltenen Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluierungsmittel: Cyclohexan + Essigsäureethylester), wobei man 0,08 g der Titelverbindung erhielt.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ [ppm]: 0,8 (d, 2H), 2,2 (s, 3H), 2,4 (m, 1H), 2,7 (d, 2H), 7,2 (d, 2H), 7,5 (m, 3H), 9,0 (s, 1H).

In analoger Weise wurden die in der nachstehenden Tabelle 1a angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I.c {R<sup>3a</sup>=H} hergestellt:

67



(I.c)

Tabelle 1a:

| Bei-<br>spiel | R <sup>1</sup>   | C <sub>6</sub> H <sub>5-n</sub> (R <sup>a</sup> ) <sub>n</sub> | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ] bzw.<br>Schmelzpunkt [°C]  |
|---------------|--|--|--|
| 2             | 2-Methylpropyl   | 2-Methyl-4-fluorphenyl   | 9,05(s), 7,10(m), 2,95(dd),<br>2,45(m), 2,20(s), 2,05(s),<br>1,90(d), 1,75(d)  |
| 3             | n-Butyl  | 2-Methyl-4-fluorphenyl   | 9,05(s), 7,10(m), 2,85(m),<br>2,55(m), 2,20(s), 2,10(s),<br>1,75(m), 1,35(m), 1,80(t)  |
| 4             | n-Butyl  | 2,4-Difluorphenyl  | 9,05(s), 7,20(m), 7,05(m),<br>2,85(f), 1,70(m), 1,30(m),<br>1,80(f)  |
| 5             | n-Butyl  | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 9,00(s), 7,15(m), 2,85(m),<br>2,50(s),<br>2,30(s), 1,70(m), 1,30(m),<br>1,80(f)  |
| 6             | 2-Methylpropyl   | 2,4-Difluorphenyl  | 92°C   |
| 7             | 2-Methylpropyl   | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 9,05(s), 7,10(m), 2,75(m),<br>2,50(f),<br>2,30(s), 1,65(d), 1,60(d)  |
| 8             | Cyclohexyl   | 2,4-Difluorphenyl  | 1,11 (m, 2H); 1,42 (m, 2H); 1,62<br>(m, 2H), 1,78 (m, 2H); 2,20 (s,<br>3H); 2,50 (m, 3H); 7,03 (m, 2H);<br>7,11 (m, 1H); 9,00 (s, 1H);   |
| 9             | Cyclohexyl   | 2,4-Dimethyl-phenyl  | 1,10 (m, 2H); 1,33 (m, 2H); 1,50<br>(m, 2H); 1,67 (m, 2H); 2,03 (s,<br>3H); 2,10 (s, 3H); 2,32 (m, 1H);<br>2,40 (s, 3H); 2,45 (m, 1H); 2,64<br>(m, 1H); 6,90 (d, 1H); 7,12 (d,<br>1H); 7,18 (s, 1H); 9,00 (s, 1H); |
| 10            | Cyclohexyl   | 2-Methyl-4-fluorphenyl   | 1,10 (m, 2H); 1,43 (m, 2H); 1,62<br>(m, 2H), 1,80 (t, 2H); 2,08 (s,<br>3H); 2,13 (s, 3H); 2,40 (m, 2H);<br>2,67 (m, 1H); 7,05 (m, 3H); 9,03<br>(s, 1H);  |
| 11            | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 2,4-Difluorphenyl  | 0,80 (s, 9H); 1,53 (dd, 2H); 2,28<br>(s, 3H); 2,78 (dd, 2H); 7,05 (m,  |

| Bei-<br>spiel | R <sup>1</sup>  | C <sub>6</sub> H <sub>5-n</sub> (R <sup>a</sup> ) <sub>n</sub> | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ] bzw.<br>Schmelzpunkt [°C]  |
|---------------|---|--|--|
|               |   |  | 2H); 7,20 (m, 1H); 9,04 (s, 1H);   |
| 12            | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 0,80 (s, 9H); 1,43 (ddd, 1H); 1,62 (ddd, 1H); 2,08 (s, 3H); 2,18 (s, 3H); 2,50 (ddd, 1H); 2,86 (ddd, 1H); 7,07 (m, 3H); 9,03 (s, 1H);  |
| 13            | CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 2-Methyl-4-fluorphenyl   | 0,78 (q, 3H); 1,06 (m, 1H); 1,23 (m, 1H); 1,45 (dd, 3H); 1,90 (m, 1H); 2,09 (d, 3H); 2,13 (d, 3H); 2,65 (m, 1H); 7,05 (m, 3H); 7,18 (s, 1H); 9,03 (s, 1H);   |
| 14            | CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )  | 2,4-Dimethylphenyl   | 0,79 (m, 3H); 1,05 (m, 1H); 1,23 (m, 1H); 1,43 (dd, 3H); 1,87 (m, 1H); 2,07 (d, 3H); 2,13 (d, 3H); 2,19 (m, 1H); 2,40 (s, 3H); 2,70 (m, 1H); 6,92 (d, 1H); 7,13 (d, 1H); 7,18 (s, 1H); 9,02 (s, 1H); |
| 15            | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>  | 2,4-Dimethylphenyl   | 0,78 (s, 9H); 1,45 (ddd, 1H); 1,62 (ddd, 1H); 2,03 (s, 3H); 2,17 (s, 3H); 2,40 (s, 3H); 2,52 (ddd, 1H); 2,85 (ddd, 1H); 6,95 (d, 1H); 7,13 (d, 1H); 7,18 (s, 1H); 9,02 (s, 1H);                      |
| 16            | CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 2-Methyl-4-fluorphenyl   | 0,68 (m, 3H); 0,91 (d, 3H); 1,13 (m, 1H); 1,46 (d, 3H); 1,70 (m, 1H); 2,08 (s, 3H); 2,12 (d, 3H); 2,34 (m, 1H); 2,59 (m, 1H); 7,04 (m, 3H); 9,02 (s, 1H);  |
| 17            | CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 2,4-Difluorphenyl  | 0,69 (m, 3H); 0,92 (m, 3H); 1,12 (m, 1H); 1,44 (m, 3H); 1,70 (m, 1H); 2,22 (s, 3H); 2,38 (m, 1H); 2,68 (m, 1H); 7,03 (m, 2H); 7,17 (m, 1H); 9,04 (s, 1H);  |
| 18            | (CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>(1 Diastereomer, R <sub>f</sub> : 0,5)* | 2,4-Difluorphenyl  | 0,75 (t, 3H); 1,09 (m, 1H); 1,19 (m, 1H); 1,47 (d, 3H); 1,83 (m, 1H); 2,22 (s, 3H); 2,28 (m, 1H); 2,76 (m, 1H); 7,04 (m, 2H); 7,17 (m, 1H); 9,02 (s, 1H);  |
| 19            | CH(CH <sub>3</sub> )(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>(1 Diastereomer; R <sub>f</sub> : 0,4)*    | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 0,74 (t, 3H); 1,09 (m, 1H); 1,19 (m, 1H); 1,49 (d, 3H); 1,77 (m, 1H); 2,25 (s, 3H); 2,29 (m, 1H); 2,49 (s, 3H); 2,80 (m, 1H); 7,06   |

## 69

| Bei-<br>spiel | R <sup>1</sup>  | C <sub>6</sub> H <sub>5-n</sub> (R <sup>a</sup> ) <sub>n</sub> | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ] bzw.<br>Schmelzpunkt [°C]   |
|---------------|---|--|---|
|               |   |  | (m, 3H); 9,02 (s, 1H);  |
| 20            | (CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )<br>(1 Diastereomer; R <sub>f</sub> : 0,5)* | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 0,69 (m, 3H); 0,91 (m, 3H); 1,14 (m, 1H); 1,43 (d, 3H); 1,78 (m, 1H); 2,22 (d, 3H); 2,45 (m, 1H); 2,46 (s, 3H); 2,68 (m, 1H); 7,06 (m, 3H); 9,02 (s, 1H); |
| 21            | CHCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>(1 Diastereomer; R <sub>f</sub> : 0,4)*          | 2,4-Difluorphenyl  | 0,75 (t, 3H); 1,09 (m, 2H); 1,50 (d, 3H); 1,75 (m, 1H); 2,23 (s, 3H); 2,29 (m, 1H); 2,75 (m, 1H); 7,03 (m, 2H); 7,14 (m, 1H); 9,02 (s, 1H);               |
| 22            | CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub><br>(1 Diastereomer; R <sub>f</sub> : 0,4)*    | 2-Fluor-4-methylphenyl   | 0,60 (m, 3H); 0,88 (d, 3H); 1,10 (m, 1H); 1,46 (d, 3H); 1,72 (m, 1H); 2,22 (s, 3H); 2,44 (s, 3H); 2,45 (m, 1H); 2,63 (m, 1H); 7,03 (m, 3H); 9,02 (s, 1H); |

\* R<sub>f</sub>-Werte bestimmt mittels Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Eluierungsmittel: Cyclohexan/Essigsäureethylester (1:5))

5 Beispiel 23: 5-Chlor-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)-tetrazolo-  
[1,5-a]pyrimidin

23.1. 5,7-Dihydroxy-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)tetrazolo[1,5-a]pyrimidin

10 Eine Mischung aus 5-Aminotetrazol (0,15 mol), 2-Aminotetrazol (0,15 mol), 2-(2-chlor-6-fluorphenyl)malonsäurediethylester (0,15 mol) und Tributylamin (50 ml) wurde 6 Stunden auf 180°C erwärmt. Man kühlte die Reaktionsmischung auf 70°C, gab eine Lösung von 21 g Natriumhydroxid in 22 ml Wasser zu und rührte die Mischung 30 Minuten. Man trennte die organische Phase ab und extrahierte die wässrige Phase mit Diethylether. Man säuerte die wässrige Phase mit kon-

15 zentrierter Salzsäure an. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet, wobei man 7 g des Produkts erhielt.

23. 2.5,7-Dichlor-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)tetrazolo[1,5-a]pyrimidin

20 Eine Mischung aus 5,7-Dihydroxy-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)tetrazolo[1,5-a]pyrimidin (6 g), aus Beispiel 23.1 und Phosphoroxychlorid (20 ml) wurde 8 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde Phosphoroxychlorid teilweise abdestilliert. Der Rückstand wurde in eine Mischung aus Dichlormethan und Wasser gegossen. Man trennte die organische Phase ab, trocknete sie mit was-

## 70

serfreiem Natriumsulfat und filtrierte. Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt, wobei man 4 g der Titelverbindung erhielt.

23.3. 5-Chlor-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)-7-(4-methylpiperidin-1-yl)tetrazolo[1,5-a]pyrimidin

Eine Mischung von 4-Methylpiperidin (1,5 mmol), Triethylamin (1,5 mmol) und Dichlormethan (10 ml) gab man zu einer Mischung von 5,7-Dichlor-6-(2-chlor-6-fluorphenyl)tetrazolo[1,5-a]pyrimidin (1,5 mmol, aus Beispiel 23.2) und Dichlormethan (20 ml) unter Rühren. Man rührte die Mischung 16 Stunden bei Raumtemperatur und wusch anschließend mit verdünnter Salzsäure (5 %). Man trennte die organische Phase ab, trocknete mit wasserfreiem Natriumsulfat und filtrierte. Man engte das Filtrat unter vermindertem Druck ein und reinigte den Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel, wobei man 0,26 g des Produkts erhielt.

In analoger Weise wurden die in der nachstehenden Tabelle 1b angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I.k ( $R^2 = \text{Cl}$ ,  $(R^a)_n = 2,4,6\text{-Trifluormethyl}$ ) hergestellt:

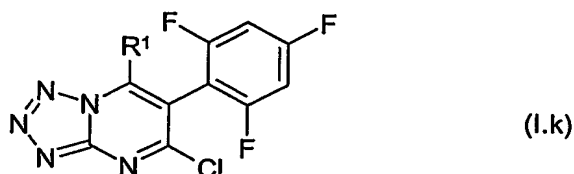


Tabelle 1b:

| Beispiel | $R^1$   | $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ) [ $\delta$ ] bzw. Schmelzpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]          |
|----------|---|---|
| 24       | Isopropylamino  | 142-146   |
| 25       | $\text{NH}((S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ | 85-86   |
| 26       | $\text{NH}((S) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)_3)$  | 85-86   |
| 27       | sec-Butylamino  | 116   |
| 28       | 4-Methylpiperidin-1-yl  | 0,92 (d, 3H); 1,03 (m, 2H); 1,58 (m, 2H); 1,58 (m, 1H); 2,76 (m, 2H); 3,95 (m, 2H); 6,80 (m, 2H); |
| 29       | $\text{NH}((R) \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2)$ | 0,86 (m, 6H); 1,08 (d, 3H); 1,74 (m, 1H); 4,15 (m, 1H); 4,42 (d, 1H); 6,86 (m, 2H);               |
| 30       | Cl  | 6,82 (m, 2H);   |

Beispiel 31: 7-Chlor-5-isopropylamino-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidin



## 31.1. 6-Chlor-2-hydrazino-4-isopropylamino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)pyrimidin

5 Man suspendierte 16,3 g (43 mmol) 6-Chlor-4-isopropylamino-2-methylsulfonyl-5-(2,4,6-trifluorphenyl)pyrimidin in 50 ml Ethanol, gab hierzu 5,3 g (0,17 mol) Hydrazinhydrat und erwärmte unter Rühren 90 Minuten zum Rückfluss. Anschließend engte man die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck ein, nahm den Rückstand mit Ethanol auf, trocknete über Natriumsulfat und engte erneut ein. Anschließend reinigte man den Rückstand mittels Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan: Essigsäureethylester (2:1)). Man erhielt so 14,2 g des Produkts als hellgelben Feststoff. Festpunkt 143-150°C.

## 31.2. N,N-Dimethyl-N'-(4-chlor-6-isopropylamino-5-(2,4,6-trifluorphenyl)pyrimidin-2-yl)hydrazonoformamid

15 Zu einer Lösung 1,0 g (3 mmol) des Hydrazinopyrimidins aus 31.1 in 10 ml Tetrahydrofuran gab man 6 ml Dimethoxymethyldimethylamin, rührte 16 h bei Raumtemperatur und 2 h unter Rückfluss. Man engte die Reaktionsmischung im Vakuum ein und reinigte den Rückstand anschließend chromatographisch an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigsäureethylester (2:1)). Man erhielt so 0,6 g des Produkts als hellbraunen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 204 bis 207°C.

## 31.3. 7-Chlor-5-isopropylamino-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-[1,2,4]triazolo[4,3-a]pyrimidin

25 Man löste 0,25 g (0,65 mmol) der Pyrimidinverbindung aus 31.2. in 12,5 ml Tetrahydrofuran. Hierzu gab man 0,2 g (3,3 mmol) Essigsäure, rührte 15 h bei Raumtemperatur und 2 h bei 40°C und 60°C und engte anschließend unter vermindertem Druck ein. Der Rückstand wurde an Kieselgel chromatographisch gereinigt (Eluent: Cyclohexan/Methyl-tert.-butylether (2:1)). Man erhielt so 0,18 g des Produkts als beigefarbenen Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 268 bis 273°C.

35 Beispiel 33: 2-Methyl-4-(4-methylpiperidin-1-yl)-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril

## 33.1 4-Hydroxy-2-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonsäureamid

40 Unter Rühren erhitze man ein Gemisch aus 31,0 g (0,119 mol) 3-Oxo-2-(2,4,6-trifluorphenyl)butansäureethylester, 19,4 g (0,119 mol) 4-Aminoimidazol-5-

## 72

carbonsäureamid-Hydrochlorid und 22,0 g (0,119 mol) Tributylamin 15 Stunden bei 140°C. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemischs verdünnte man die erhaltene Suspension mit Methyl-tert-butylether und Essigester und trennte den erhaltenen Feststoff ab. Den Feststoff wusch man mit Methyl-tert-butyl-  
5 ether/Essigester nach und trocknete ihn im Vakuumtrockenschrank bei 40°C. Man erhielt 31,2 g eines Gemisches der beiden Regioisomere.

## 33.2 4-Chlor-2-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril

10 Man erwärmte ein Gemisch aus 31,2 g (0,097 mol) 4-Hydroxy-2-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonsäureamid aus Beispiel 33.1 und 180 ml (20 Äquivalente) Phosphoroxychlorid 40 Stunden unter Rühren am Rückfluss. Nach dem Abkühlen verdünnte man das Reaktionsgemisch mit Methyl-tert-butylether und tropfte das Gemisch innerhalb von 45 Minuten bei 30° C  
15 in eine verdünnte Natronlaugelösung. Die erhaltene Suspension saugte man über Kieselgel ab und wusch mit Methyl-tert-butylether nach. Die wässrige Phase extrahierte man danach mit Methyl-tert-butylether und wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser. Man trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Den Rückstand reinigte man chromatographisch an Kieselgel (Eluierungsmittel:  
20 Cyclohexan:Essigester), wobei man 0,5 g der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt 183° C und 2,4 g des anderen Regioisomeren erhielt.

## 33.3 2-Methyl-4-(4-methylpiperidin-1-yl)-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril

25 Man erwärmte ein Gemisch aus 0,15 g (0,46 mmol) 4-Chlor-2-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril aus Beispiel 33.2, 0,1 g (0,92 mmol) Methylpiperidin und 0,1 g (0,92 mmol) Triethylamin in 2 ml Tetrahydrofuran 72 Stunden am Rückfluss. Nach dem Abkühlen gab man Methyl-tert-butylether und 2N Salzsäure zu. Die wässrige Phase des erhaltenen  
30 Gemischs extrahierte man mit Methyl-tert-butylether und wusch danach die vereinigten organische Phasen mit Wasser, trocknete die organische Phase über Natriumsulfat und engte ein. Die Chromatographie des erhaltenen Rückstands an Kieselgel (Eluierungsmittel: Cyclohexan:Essigester) lieferte 100 mg 2-Methyl-  
35 4-(4-methylpiperidin-1-yl)-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril.

Beispiel 34: 2-Methoxy-4-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril

40

## 73

0,2 g (0,62 mmol) 2-Chlor-4-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril aus Beispiel 33.2 und 0,11 g (0,62 mmol) 30%ige Natriummethylatlösung wurden in 2 ml Methanol 45 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend gab man Dichlormethan und 2N Salzsäure zu. Man trennte die organische Phase ab, trocknete über Natriumsulfat und engte ein, wobei man 0,17 g der Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 225°C erhielt.

Beispiel 35: 4-Methyl-2-methylamino-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril

10

Man rührte ein Gemisch aus 0,2 g (0,62 mmol) 2-Chlor-4-methyl-3-(2,4,6-trifluorphenyl)-imidazo[1,5-a]pyrimidin-8-carbonitril aus Beispiel 33.2, 0,1 g (1,24 mmol) Methylamin und 0,23 g (1,24 mmol) Triethylamin in 2 ml Methanol 24 Stunden bei 35°C. Danach gab man Dichlormethan und 2N Salzsäure zu dem Reaktionsgemisch, trennte die organische Phase ab, trocknete über Natriumsulfat und engte ein. Man erhielt 60 mg der Titelverbindung.

In analoger Weise wurden die in der nachstehenden Tabelle 1c angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I.f  $\{(R^a)_n = 2,4,6\text{-Trifluor}\}$  hergestellt. Tabelle 1c enthält auch die spektroskopischen Daten der Verbindungen aus den Beispielen 33 und 37 sowie den Schmelzpunkt der Verbindung aus Beispiel 36:

20

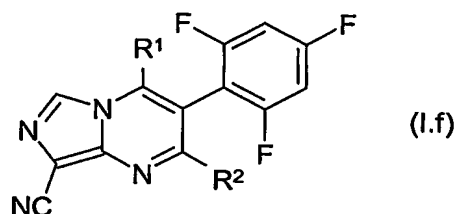


Tabelle 1c:

| Beispiel | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>   | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ]<br>bzw. Schmelzpunkt [°C]   |
|----------|--|------------------|---|
| 32       | CH <sub>3</sub>  | Cl               | 183   |
| 33       | 4-Methylpiperidin-1-yl   | CH <sub>3</sub>  | 0,99 (d, 3H); 1,28 (m, 2H); 1,53 (m, 1H); 1,72 (m, 2H); 2,32 (s, 3H); 2,62 (m, 2H); 3,24 (m, 2H); 6,89 (m, 2H); 7,93 (m, 1H); |
| 34       | CH <sub>3</sub>  | OCH <sub>3</sub> | 225   |
| 35       | CH <sub>3</sub>  | Methylamino      | 2,37 (s, 3H); 3,06 (d, 3H); 4,67 (s, 1H); 6,93 (m, 2H); 7,72 (s, 1H);   |
| 36       | NH((R) CH(CH <sub>3</sub> )CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) | CH <sub>3</sub>  | 0,82 (m, 6H); 1,08 (d, 3H); 1,71 (m, 1H); 2,25 (s, 3H); 3,37 (m, 1H); 4,54  |

| Bei-<br>spiel | R <sup>1</sup> | R <sup>2</sup>  | <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) [δ]<br>bzw. Schmelzpunkt [°C] |
|---------------|----------------|-----------------|---|
|               |                |                 | (d, 1H); 6,90 (m, 2H); 8,17 (s, 1H);                                  |
| 37            | sec-Butylamino | CH <sub>3</sub> | 207-210   |

Beispiel 38: 7-(2,4-Difluorphenyl)-8-isobutyl-6-methyl-[1,2,4]triazolo[1,5-b]pyridazin

- 5 Die Herstellung der Titelverbindung erfolgte analog Beispiel 1.  
Schmelzpunkt: 103-105 °C.

Beispiele für die Wirkung gegen Schadpilze

- 10 Die fungizide Wirkung der Verbindungen der allgemeinen Formel I ließ sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- Die Wirkstoffe für die Anwendungsbeispiele 1 und 2 wurden als Stammlösung aufberei-  
tet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder Dimethylsulfoxid (DMSO). Dieser Lösung  
15 wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwir-  
kung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der ge-  
wünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

- Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen die Dürrfleckenkrankheit der Tomate verur-  
sacht durch *Alternaria solani* bei protektiver Anwendung

- Blätter von Topfpflanzen der Sorte "Große Fleischtomate St. Pierre" wurden mit einer  
wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropf-  
nässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Blätter mit einer wässrigen Sporenauf-  
schwemmung von *Alternaria solani* in 2 % Biomalzlösung mit einer Dichte von  $0.17 \times 10^6$   
25 Sporen/ml infiziert. Anschließend wurden die Pflanzen in einer wasserdampf-gesättigten  
Kammer bei Temperaturen zwischen 20 und 22°C aufgestellt. Nach 5 Tagen hatte sich  
die Krautfäule auf den unbehandelten, jedoch infizierten Kontrollpflanzen so stark  
entwickelt, dass der Befall visuell in % ermittelt werden konnte.

30

Tabelle 2:

35

| Wirkstoff-Nr. | Befall [%] bei 250 ppm |
|---------------|------------------------|
| Beispiel 1    | 10                     |
| Beispiel 2    | 15                     |
| Beispiel 3    | 25                     |
| Beispiel 4    | 10                     |

75

| Wirkstoff-Nr. | Befall [%] bei 250 ppm |
|---------------|------------------------|
| Beispiel 7    | 20                     |
| Beispiel 8    | 0                      |
| Beispiel 11   | 20                     |
| Beispiel 12   | 3                      |
| Beispiel 13   | 10                     |
| Beispiel 16   | 20                     |
| Beispiel 36   | 7                      |
| Unbehandelt   | 80                     |

Anwendungsbeispiel 2: Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch *Plasmopara viticola* bei protektiver Anwendung

- 5 Blätter von Topfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24° C und anschließend
- 10 für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30° C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

- 15 Tabelle 3:

| Wirkstoff-Nr. | Befall [%] bei 250 ppm |
|---------------|------------------------|
| Beispiel 1    | 20                     |
| Beispiel 2    | 0                      |
| Beispiel 3    | 0                      |
| Beispiel 4    | 0                      |
| Beispiel 5    | 0                      |
| Beispiel 6    | 0                      |
| Beispiel 8    | 0                      |
| Beispiel 9    | 20                     |
| Beispiel 10   | 0                      |
| Beispiel 11   | 0                      |
| Beispiel 12   | 3                      |
| Beispiel 15   | 3                      |
| Beispiel 18   | 10                     |
| Beispiel 21   | 3                      |

| Wirkstoff-Nr. | Befall [%] bei 250 ppm |
|---------------|------------------------|
| Unbehandelt   | 90                     |

Anwendungsbeispiel 3 - Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma specialis *tritici* bei protektiver Anwendung

- 5 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Newton" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde durch Verdünnung mit Wasser aus einer Stammlösung mit 5 % Anteil Wirkstoff, 94 % Cyclohexanon und 1 % Emulgiermittel (Tween 20) hergestellt. 3 - 5 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma specialis. *tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24 °C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7 Tagen wurde das Ausmaß der Mehltauentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

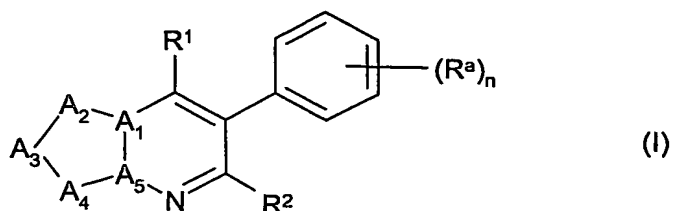
15

Tabelle 4:

| Wirkstoff-Nr. | Befall [%] bei 250 ppm |
|---------------|------------------------|
| Beispiel 14   | 20                     |
| Beispiel 15   | 20                     |
| Beispiel 18   | 7                      |
| Beispiel 19   | 20                     |
| Beispiel 20   | 5                      |
| Beispiel 21   | 3                      |
| Beispiel 22   | 7                      |
| Beispiel 23   | 15                     |
| Unbehandelt   | 90                     |

## Patentansprüche

## 1. Bicyclische Verbindungen der allgemeinen Formel I



5

worin

$A_1$  oder  $A_5$  für C steht und die andere der beiden Variablen  $A_1$ ,  $A_5$  für N, C oder C- $R^3$  steht;

10  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$  unabhängig voneinander für N oder C- $R^{3a}$  stehen, wobei eine der Variablen  $A_2$ ,  $A_3$  oder  $A_4$  auch für S oder eine Gruppe N- $R^4$  stehen kann, wenn  $A_1$  und  $A_5$  beide für C stehen, und wobei  $A_4$  nicht N oder C- $R^{3a}$  bedeutet, wenn  $A_1$  für N,  $A^3$  für C- $R^{3a}$  und  $A_5$  für C stehen, und worin

15  $A_1$  mit  $A_2$  und  $A_3$  mit  $A_4$  oder  $A_2$  mit  $A_3$  und  $A_4$  mit  $A_5$  oder  $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_2$  mit  $A_3$  oder  $A_1$  mit  $A_5$  und  $A_3$  mit  $A_4$  oder  $A_1$  mit  $A_2$  und  $A_4$  mit  $A_5$  durch Doppelbindungen miteinander verbunden sind;

20

$n$  für 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht;

$R^a$  für Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkoxy, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyloxy oder C(O) $R^5$  steht;

25  $R^1$  Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, worin ein Kohlenstoffatom der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylkette durch ein Siliciumatom ersetzt sein kann, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, wobei der Cycloalkylteil der zwei letztgenannten Gruppen 1, 2, 3, 4, 5 oder 6 unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyliden, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann und der Alkylteil in C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl 1, 2, 3 oder 4 unter Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, das 1, 2, 3 oder 4 unter C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl und Hydroxy ausgewählte Substituenten aufweisen kann, OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup>, NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup>, eine Gruppe der Formel -C( $R^{11}$ )( $R^{12}$ )C(=NOR<sup>13</sup>)( $R^{14}$ ) oder eine Gruppe der Formel -C(=NOR<sup>15</sup>)C(=NOR<sup>16</sup>)( $R^{17}$ ) bedeutet;

30  $R^2$  Halogen, Cyano, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl, OR<sup>6</sup>, SR<sup>6</sup> oder NR<sup>7</sup>R<sup>8</sup> bedeutet;

35

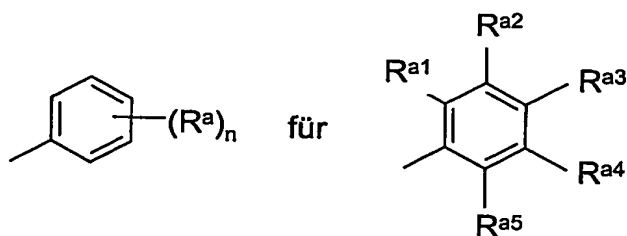
- 5  $R^3, R^{3a}$  unabhängig voneinander für Wasserstoff, CN, Halogen,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl stehen;  
 $R^4$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl oder  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl bedeutet;  
 $R^5$  Wasserstoff, OH,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkoxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino oder Di-  $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, Piperidin-1-yl, Pyrrolidin-1-yl oder Morpholin-4-yl bedeutet;  
10  $R^6$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl oder  $COR^9$  bedeutet;  
15  $R^7, R^8$  unabhängig voneinander für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenyl,  $C_4$ - $C_{10}$ -Alkadienyl,  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkiny,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $C_5$ - $C_{10}$ -Bicycloalkyl, Phenyl, Naphthyl, ein 5- oder 6-gliedriger, gesättigter oder teilweise ungesättigter Heterocyclus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, O und S, als Ringglieder aufweisen kann, oder ein 5- oder 6-gliedriger, aromatischer Heterocyclus, der 1, 2 oder 3 Heteroatome, ausgewählt unter N, O und S, als Ringglieder aufweisen kann, wobei die als  $R^7, R^8$  genannten Reste teilweise oder vollständig halogeniert sein können und/oder 1, 2 oder 3 Reste  $R^b$  aufweisen können, wobei  
20  $R^b$  ausgewählt ist unter Cyano, Nitro, OH,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Alkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkoxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylthio,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyloxy,  $C_2$ - $C_6$ -Alkiny,  $C_2$ - $C_6$ -Alkinyloxy,  $C_1$ - $C_6$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_6$ -alkylamino, Piperidin-1-yl, Pyrrolidin-1-yl oder Morpholin-4-yl;  
25  $R^7$  mit  $R^8$  auch gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen 5-, 6- oder 7-gliedrigen, gesättigten oder ungesättigten Heterocyclus bilden können, der 1, 2, 3 oder 4 weitere Heteroatome, ausgewählt unter O, S, N und  $NR^{10}$  als Ringglied aufweisen kann, der teilweise oder vollständig halogeniert sein kann und der 1, 2 oder 3 der Reste  $R^b$  aufweisen kann;  
30  $R^9, R^{10}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten; und  
35  $R^{11}, R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{16}, R^{17}$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl bedeuten;  
sowie die landwirtschaftlich verträglichen Salze von Verbindungen I,  
40 ausgenommen Verbindungen der allgemeinen Formel I worin  $R^1$  und  $R^2$  gleichzeitig für OH oder gleichzeitig für Halogen stehen, wenn  $A_1$  für N und  $A_5$  für C stehen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, worin  
 $R^1$  Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkiny,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $OR^6$ ,  $SR^6$  oder  $NR^7R^8$  bedeutet; und



$R^2$  Halogen, Cyano,  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl,  $C_1$ - $C_6$ -Haloalkyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkenyl,  $C_2$ - $C_6$ -Alkynyl,  $C_3$ - $C_8$ -Cycloalkyl,  $C_5$ - $C_8$ -Cycloalkenyl,  $OR^6$ ,  $SR^6$  oder  $NR^7R^8$  bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2 der allgemeinen Formel I, worin  $A_1$  für C und  $A_5$  für N stehen und  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  unabhängig voneinander N oder  $C-R^{3a}$  bedeuten.
4. Verbindungen nach Anspruch 3 der allgemeinen Formel I, worin  $A_2$  für N steht.
5. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, worin  $A_1$  und  $A_3$  für N stehen,  $A_5$  für C steht und  $A_2$  und  $A_4$  unabhängig voneinander N oder  $C-R^{3a}$  bedeuten.
6. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, worin  $A_1$  für N und  $A_5$  für C stehen, und  $A_2$ ,  $A_3$  und  $A_4$  unabhängig voneinander  $C-R^{3a}$  bedeuten.
7. Verbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel I, worin  $A_1$  und  $A_5$  für C stehen, eine der Variablen  $A_2$  oder  $A_4$  für Schwefel steht und die andere der beiden Variablen  $A_2$  oder  $A_4$  sowie die Variable  $A_3$  unabhängig voneinander  $C-R^{3a}$  oder N bedeuten.
8. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche der allgemeinen Formel I, worin n für 1, 2, 3 oder 4 steht.
9. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche der allgemeinen Formel I, worin die Gruppe



steht, worin

- $R^{a1}$  für Fluor, Chlor oder Methyl;  
 $R^{a2}$  für Wasserstoff oder Fluor;  
 $R^{a3}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkoxy;  
 $R^{a4}$  für Wasserstoff oder Fluor;  
 $R^{a5}$  für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl stehen.

10. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche der allgemeinen Formel I, worin  $R^1$  für eine Gruppe  $NR^7R^8$  steht, worin wenigstens einer der Reste  $R^7$ ,  $R^8$  von Wasserstoff verschieden ist.

11. Verbindungen nach Anspruch 10 der allgemeinen Formel I, worin  
R<sup>7</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl oder C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl steht;  
R<sup>8</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl steht; oder  
R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen  
5 gesättigten oder teilweise ungesättigten Stickstoffheterocyclus stehen, der  
1 weiteres Heteroatom, ausgewählt unter O, S, und NR<sup>10</sup> als Ringglied  
aufweisen kann, und der 1 oder 2 Substituenten, ausgewählt unter C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-  
Alkyl und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Haloalkyl, aufweisen kann, wobei R<sup>10</sup> die in Anspruch 1  
angegebene Bedeutung aufweist.
12. Verbindungen nach Anspruch 10 oder 11 der allgemeinen Formel I, worin R<sup>2</sup> für  
Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
13. Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche der allgemeinen  
15 Formel I, worin R<sup>1</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl, C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl  
oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkenyl steht und R<sup>2</sup> für C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl steht.
14. Verwendung von Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß einem der An-  
sprüche 1 bis 13 und von deren landwirtschaftlich verträglichen Salzen zur Be-  
20 kämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen.
15. Mittel zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, enthaltend wenigstens  
eine Verbindung der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13  
und/oder ein landwirtschaftlich verträgliches Salz von I und wenigstens einen  
25 flüssigen oder festen Trägerstoff.
16. Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, dadurch gekenn-  
zeichnet, dass man die Pilze, oder die vor Pilzbefall zu schützenden Materialien,  
Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen Menge einer Verbin-  
30 dung der allgemeinen Formel I gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 und/oder  
mit einem landwirtschaftlich verträglichen Salz von I behandelt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/004067

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07D487/04 A01N43/90

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07D A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A          | WO 99/25353 A (HILL RAYMOND GEORGE ; MERCK SHARP & DOHME (GB); WHITING PAUL JOHN (GB)) 27 May 1999 (1999-05-27)<br>claim 1 | 1-16                  |
| A          | US 5 994 360 A (PFRENGLE WALDEMAR) 30 November 1999 (1999-11-30)<br>cited in the application<br>the whole document         | 1-16                  |
| A          | EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7 July 1993 (1993-07-07)<br>cited in the application<br>the whole document             | 1-16                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 August 2004

Date of mailing of the international search report

11/08/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fritz, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/EP2004/004067**

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
  
**See supplemental sheet ISA/210**
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

### Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II.2

In its initial stages, the search yielded a very large number of documents prejudicial to novelty.

This number is so large that it becomes impossible to identify anything in the claims as a whole for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6). For these reasons it does not appear possible to carry out a meaningful search covering the full range of the claims. The search was therefore restricted to:

Compounds of general formula (I), the heterobicyclic system of which corresponds to that of compounds (I.c), (I.k) and (I.f) (see the description),  
the use thereof for combating phytopathogenic fungi,  
means containing the stated compounds, and  
method for combating phytopathogenic fungi using the stated compounds.

Even without the large number of documents that are prejudicial to novelty, the above restriction is not allowable, since the current claims 1 to 16 relate to an inordinately large number of possible compounds, uses and methods, of which only a small proportion are supported by the description (PCT Article 6) and can be regarded as having been disclosed in the application (PCT Article 5). In the present case the claims lack the proper support and the application lacks the requisite disclosure to such an extent that a meaningful search covering the entire range of protection sought cannot be carried out even without taking into account the documents that are prejudicial to novelty.

The applicant is advised that claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/004067

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date  |
|---|---|---------------------|---|--|
| WO 9925353                                | A | 27-05-1999          | AU 1041599 A<br>WO 9925353 A1<br>US 6174886 B1<br>US 6046196 A<br>US 6110915 A<br>US 6063783 A<br>US 6107296 A  | 07-06-1999<br>27-05-1999<br>16-01-2001<br>04-04-2000<br>29-08-2000<br>16-05-2000<br>22-08-2000   |
| US 5994360                                | A | 30-11-1999          | NONE  |  |
| EP 0550113                                | A | 07-07-1993          | EP 0550113 A2<br>EP 0782997 A2<br>GR 3033916 T3<br>AT 159256 T<br>AT 192154 T<br>AU 667204 B2<br>AU 3043592 A<br>BR 9205172 A<br>CA 2086404 A1<br>CN 1075144 A ,B<br>CN 1141119 A ,B<br>DE 69222746 D1<br>DE 69222746 T2<br>DE 69230977 D1<br>DE 69230977 T2<br>DK 550113 T3<br>DK 782997 T3<br>ES 2108727 T3<br>ES 2147411 T3<br>GR 3025920 T3<br>HK 1010105 A1<br>HU 63305 A2<br>IL 104244 A<br>JP 3347170 B2<br>JP 5271234 A<br>NZ 245581 A<br>PL 297160 A1<br>PL 171579 B1<br>PT 782997 T<br>RU 2089552 C1<br>SG 47563 A1<br>US 5593996 A<br>ZA 9210043 A | 07-07-1993<br>09-07-1997<br>30-11-2000<br>15-11-1997<br>15-05-2000<br>14-03-1996<br>01-07-1993<br>06-07-1993<br>01-07-1993<br>11-08-1993<br>29-01-1997<br>20-11-1997<br>12-02-1998<br>31-05-2000<br>09-11-2000<br>09-02-1998<br>07-08-2000<br>01-01-1998<br>01-09-2000<br>30-04-1998<br>23-06-2000<br>30-08-1993<br>13-07-1997<br>20-11-2002<br>19-10-1993<br>26-07-1995<br>06-09-1993<br>30-05-1997<br>29-09-2000<br>10-09-1997<br>17-04-1998<br>14-01-1997<br>28-07-1993 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/004067

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07D487/04 A01N43/90

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07D A01N

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile                             | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A          | WO 99/25353 A (HILL RAYMOND GEORGE ; MERCK SHARP & DOHME (GB); WHITING PAUL JOHN (GB)) 27. Mai 1999 (1999-05-27)<br>Anspruch 1 | 1-16               |
| A          | US 5 994 360 A (PFRENGLE WALDEMAR) 30. November 1999 (1999-11-30)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument            | 1-16               |
| A          | EP 0 550 113 A (SHELL INT RESEARCH) 7. Juli 1993 (1993-07-07)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument                | 1-16               |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fritz, M

## Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☒ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen,  
daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich  
siehe BEIBLATT PCT/ISA/210
3. ☐ Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_  
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

## Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die Internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☐ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr. \_\_\_\_\_
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der Internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.



WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld II.2

Ansprüche Nr.: -

Die Recherche ergab in ihrer Anfangsphase eine sehr grosse Zahl neuheitsschädlicher Dokumente.

Diese Zahl ist so gross, dass sich unmöglich feststellen lässt, für was in der Gesamtheit der Patentansprüche eventuell nach zu Recht Schutz begehrt werden könnte (Artikels 6 PCT). Aus diesen Gründen erscheint eine sinnvolle Recherche über den gesamten Bereich der Patentansprüche unmöglich. Die Recherche wurde daher beschränkt auf

Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), deren heterobicyclisches System dem der Verbindungen (I.c), (I.k.) und (I.f) (vgl. Beschreibung) entspricht,

deren Verwendung zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen, Mittel, welche die zuletzt genannten Verbindungen enthalten sowie Verfahren zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Pilzen mittels letztgenannter Verbindungen

Selbst ohne die Vielzahl der neuheitsschädlichen Dokumente ist die obige Einschränkung unerlässlich, als sich die geltenden Patentansprüche 1-16 auf eine unverhältnismässig grosse Zahl möglicher Verbindungen, Verwendungen und Verfahren beziehen, von denen sich nur ein kleiner Anteil im Sinne von Artikels 6 PCT auf die Beschreibung stützen und als im Sinne von Artikels 5 PCT in der Patentanmeldung offenbart gelten kann. Im vorliegenden Fall fehlt den Ansprüchen die entsprechende Stütze und der Anmeldung die nötige Offenbarung in einer solchen Masse, dass eine Recherche auch ohne Berücksichtigung der neuheitsschädlichen Dokumente über den gesamten erstrebten Schutzbereich nicht sinnvoll wäre.

Der Anmelder wird darauf hingewiesen, dass Patentansprüche auf Erfindungen, für die kein internationaler Recherchenbericht erstellt wurde, normalerweise nicht Gegenstand einer internationalen vorläufigen Prüfung sein können (Regel 66.1(e) PCT). In seiner Eigenschaft als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde wird das EPA also in der Regel keine vorläufige Prüfung für Gegenstände durchführen, zu denen keine Recherche vorliegt. Dies gilt auch für den Fall, dass die Patentansprüche nach Erhalt des internationalen Recherchenberichtes geändert wurden (Art. 19 PCT), oder für den Fall, dass der Anmelder im Zuge des Verfahrens gemäss Kapitel II PCT neue Patentansprüche vorlegt. Nach Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA kann jedoch im Zuge der Prüfung eine weitere Recherche durchgeführt werden (Vgl. EPA-Richtlinien C-VI, 8.5), sollten die Mängel behoben sein, die zu der Erklärung gemäss Art. 17 (2) PCT geführt haben.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/004067

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 9925353  | A | 27-05-1999                    | AU 1041599 A                      | 07-06-1999                    |
|   |   |                               | WO 9925353 A1                     | 27-05-1999                    |
|   |   |                               | US 6174886 B1                     | 16-01-2001                    |
|   |   |                               | US 6046196 A                      | 04-04-2000                    |
|   |   |                               | US 6110915 A                      | 29-08-2000                    |
|   |   |                               | US 6063783 A                      | 16-05-2000                    |
|   |   |                               | US 6107296 A                      | 22-08-2000                    |
| US 5994360  | A | 30-11-1999                    | KEINE                             |                               |
| EP 0550113  | A | 07-07-1993                    | EP 0550113 A2                     | 07-07-1993                    |
|   |   |                               | EP 0782997 A2                     | 09-07-1997                    |
|   |   |                               | GR 3033916 T3                     | 30-11-2000                    |
|   |   |                               | AT 159256 T                       | 15-11-1997                    |
|   |   |                               | AT 192154 T                       | 15-05-2000                    |
|   |   |                               | AU 667204 B2                      | 14-03-1996                    |
|   |   |                               | AU 3043592 A                      | 01-07-1993                    |
|   |   |                               | BR 9205172 A                      | 06-07-1993                    |
|   |   |                               | CA 2086404 A1                     | 01-07-1993                    |
|   |   |                               | CN 1075144 A ,B                   | 11-08-1993                    |
|   |   |                               | CN 1141119 A ,B                   | 29-01-1997                    |
|   |   |                               | DE 69222746 D1                    | 20-11-1997                    |
|   |   |                               | DE 69222746 T2                    | 12-02-1998                    |
|   |   |                               | DE 69230977 D1                    | 31-05-2000                    |
|   |   |                               | DE 69230977 T2                    | 09-11-2000                    |
|   |   |                               | DK 550113 T3                      | 09-02-1998                    |
|   |   |                               | DK 782997 T3                      | 07-08-2000                    |
|   |   |                               | ES 2108727 T3                     | 01-01-1998                    |
|   |   |                               | ES 2147411 T3                     | 01-09-2000                    |
|   |   |                               | GR 3025920 T3                     | 30-04-1998                    |
|   |   |                               | HK 1010105 A1                     | 23-06-2000                    |
|   |   |                               | HU 63305 A2                       | 30-08-1993                    |
|   |   |                               | IL 104244 A                       | 13-07-1997                    |
|   |   |                               | JP 3347170 B2                     | 20-11-2002                    |
|   |   |                               | JP 5271234 A                      | 19-10-1993                    |
|   |   |                               | NZ 245581 A                       | 26-07-1995                    |
|   |   |                               | PL 297160 A1                      | 06-09-1993                    |
|   |   |                               | PL 171579 B1                      | 30-05-1997                    |
|   |   |                               | PT 782997 T                       | 29-09-2000                    |
|   |   |                               | RU 2089552 C1                     | 10-09-1997                    |
|   |   |                               | SG 47563 A1                       | 17-04-1998                    |
|   |   |                               | US 5593996 A                      | 14-01-1997                    |
|   |   |                               | ZA 9210043 A                      | 28-07-1993                    |